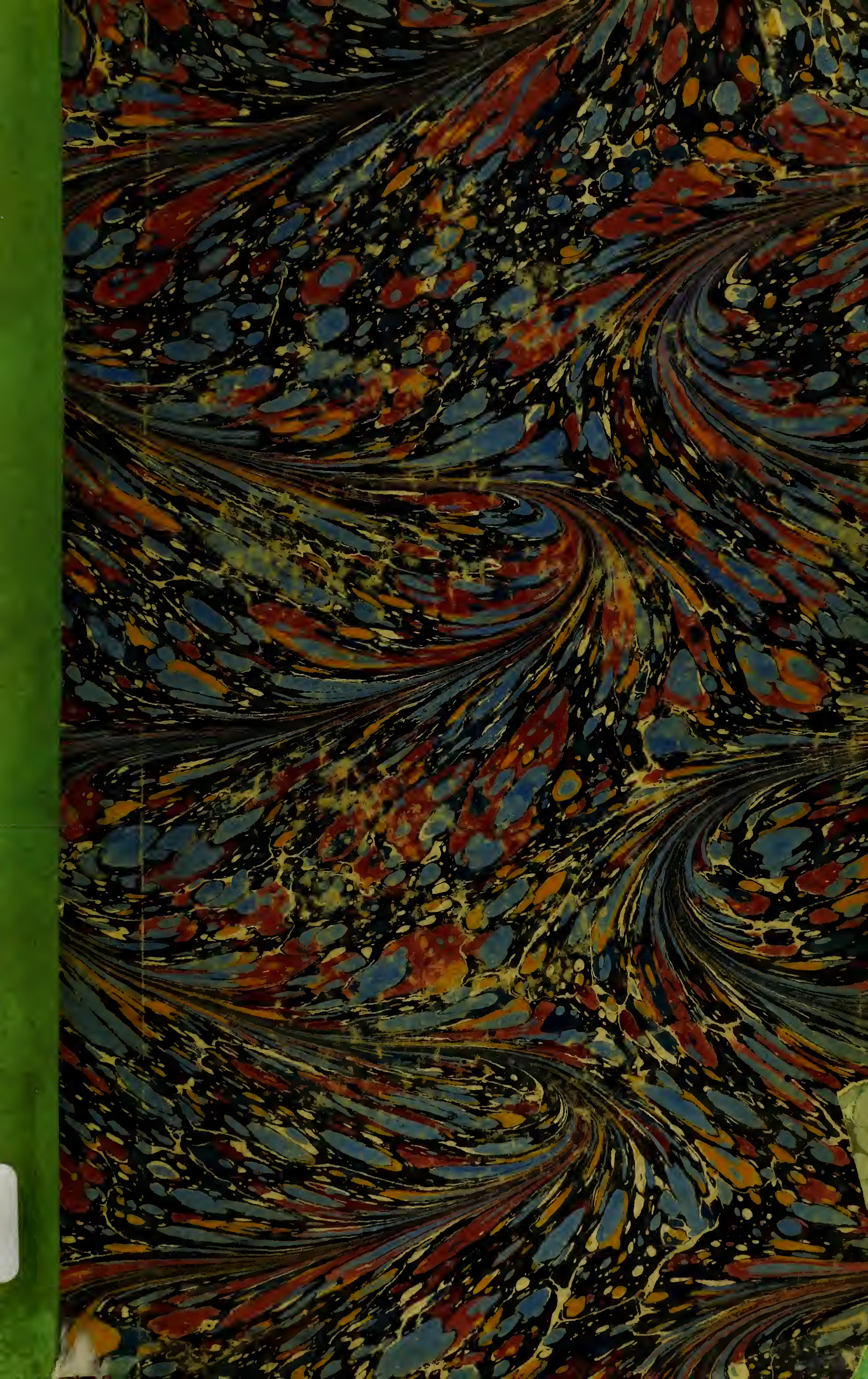
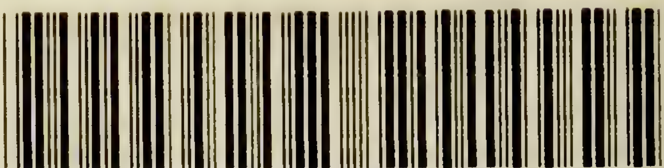




LE CHROME

LE CHROME

ET

SES COMPOSÉS

PAR

M H MOISSAN

Docteur ès sciences, Professeur agrégé à l'École de pharmacie de Paris.

PARIS.
1885

LE CHROME

ET SES COMPOSÉS

PAR

M. H. MOISSAN

Docteur ès sciences, Professeur agrégé à l'École de pharmacie de Paris.

Chrome. — Cr
Équivalent = 26,25. Poids atomique = 52,50.

HISTORIQUE

En 1797, Vauquelin, professeur à l'École des Mines, et plus tard à l'École de pharmacie de Paris, découvrit, en faisant l'analyse du plomb rouge de Sibérie, un nouveau corps simple métallique. Il lui donna le nom de chrome, de Χρομα couleur.

Depuis la découverte de Vauquelin les recherches sur le chrome se sont succédé avec rapidité, et l'industrie s'en est aussitôt emparé. Elle les a faites siennes. Et nous devons insister sur ce point que Vauquelin comprit de suite l'importance de ces études, les applications qu'elles pouvaient fournir. Le nom même donné au nouvel élément qu'il venait de découvrir, l'indique suffisamment.

Il n'est peut-être pas de métal qui ait fourni autant de composés aux arts chimiques.

Avons-nous besoin de rappeler le rôle qu'a joué l'acide chromique dans les études de chimie moderne. Fournir à la synthèse un oxydant énergique, pouvant être mis en liberté lentement par double décomposition constante, n'était-ce pas aider à la découverte de tous ces composés riches en oxygène si nombreux aujourd'hui.

L'importance de l'acide chromique comme oxydant était telle que la grande industrie l'a maintes fois employé. Au début de la fabrication de l'alizarine et pen-

dant plusieurs années, c'est par l'acide chromique que l'on oxydait l'anthracène qui devait fournir l'alizarine de synthèse.

Dès la découverte de Vauquelin, les chromates insolubles furent employés dans la peinture. Le sesquioxyde de chrome devint une couleur verte inaltérable et inoffensive.

Les arts céramiques utilisèrent rapidement la richesse de coloration que leur présentaient les nouveaux composés du chrome. Le sesquioxyde vint fournir du vert et le stannate de chrome une belle teinte rouge. Ces deux couleurs résistaient au grand feu.

Une nouvelle industrie, qui tend à se développer de plus en plus de nos jours, utilise des quantités toujours croissantes de chromates alcalins.

Si l'on place de la laine blanche dans une solution d'un sel de sesquioxyde de chrome, il est facile, dans certaines conditions, de fixer sur la fibre tout le sesquioxyde du bain. Vient-on à porter ensuite cette laine dans une solution très peu acide de bois de campêche, on obtiendra une belle couleur bleue rappelant celle de l'indigo. Et si l'on continue l'action du campêche, la laine prendra une teinte noire bleutée bien supérieure aux noirs produits par les sels de fer.

Dans l'année 1882 on a importé en France, 1 386 500 kilogrammes de bichromate de potasse, et l'on peut dire que les 8/10 de cette quantité ont été utilisés pour la teinture en noir.

Une autre application non moins importante du chrome est son emploi en sidérurgie. La fabrication des aciers chromés, qui est encore à ses débuts, nous permettra d'assister à l'évolution de cette nouvelle industrie. Ces alliages ont des qualités qui peuvent, dans certains cas, être d'une grande utilité.

Dans ses premières recherches, Vauquelin se plaignait avec aigreur de ne pouvoir disposer des échantillons de collection pour obtenir quelques grammes d'acide chromique ; aujourd'hui on fabrique annuellement plusieurs millions de kilogrammes de chromate de potasse, et c'est dans les hauts fourneaux que se produisent les alliages de fer et de chrome utilisés par la sidérurgie.

Cependant nous ne devons pas oublier la difficulté que présente à l'industrie le traitement du fer chromé, seul minerai de chrome assez abondant pour être exploité. Nul doute que si le chrome se fût rencontré en grande quantité à l'état de chromate de plomb, ses applications aujourd'hui seraient encore plus nombreuses.

Il n'est pas surprenant d'ailleurs qu'un métal comme le chrome ait offert rapidement de nouvelles ressources à l'industrie. Les composés du chrome sont colorés, son minerai est assez abondant ; de plus ce corps simple nous présente de nombreux oxydes, des séries de sels. Il n'en fallait pas plus pour qu'en moins d'un siècle, on arrivât à obtenir de la découverte de Vauquelin de grandes et de nombreuses applications. Nous estimons que le plus grand honneur de Vauquelin n'est pas seulement d'avoir isolé le chrome, mais aussi d'avoir prévu tout ce que cet élément pouvait nous fournir.

Il est toujours curieux, lorsqu'un métal a pris dans la science et l'industrie, l'importance que le chrome nous présente, de remonter à sa découverte, et de voir quels furent les premiers essais qui permirent de le reconnaître et de l'isoler.

Voici de quelle façon s'exprime Vauquelin à propos de ses recherches :

« En 1789, le citoyen Macquart, médecin de Paris, et moi, nous fîmes une analyse

du plomb rouge de Sibérie, dans laquelle nous annonçâmes que ce minéral était une combinaison intime d'oxyde de plomb suroxygéné, de fer et d'alumine. Depuis cette époque, Bindheim, à son tour, dit y avoir trouvé du cuivre, du cobalt, du nickel, du fer et de l'acide molybdique. J'ai aussi, il y a quelques jours, soumis à un nouvel examen cette substance, et j'espère prouver à l'Institut que tout ce qu'on a publié jusqu'à présent sur ce sujet est inexact; et quoique je n'aie pas encore donné à mes recherches toute la latitude que je projette, faute d'une quantité suffisante de matière, elles en ont assez pour prouver que le plomb rouge contient un acide métallique nouveau, qui jouit de caractères bien tranchés et de quelques propriétés dont on pourra tirer parti dans les arts [*Mémoire sur une nouvelle substance métallique contenue dans le plomb rouge de Sibérie et qu'on propose d'appeler chrome à cause de la propriété qu'elle a de colorer les combinaisons où elle entre; par le cit.* Vauquelin. *Lu à la première classe de l'Institut national, le* 11 *brumaire an* VI. *Ann. de ch.* (1), t. XXV, p. 22].

Dans un second mémoire publié un mois après [*Ann. de ch.* (1), t. XXV, p. 194], Vauquelin annonce qu'il a isolé l'acide chromique et le sesquioxyde de chrome et il fait remarquer que ces substances fourniront « de très belles et de très solides couleurs à l'art de la peinture et de l'émail ». Enfin, en chauffant au feu de forge un mélange d'acide chromique et de charbon, il obtient une masse grisâtre, très fragile, infusible, qui, distillée cinq à six fois avec de l'acide nitrique, a régénéré l'acide chromique. Il regarde cette matière, qui, selon toute probabilité, était impure comme le chrome métallique.

Ces premières recherches furent faites au moyen du plomb rouge de Sibérie. Une dizaine d'années après, on rencontra dans le département du Var, un nouveau minerai de chrome, le fer chromé. Vauquelin reprend alors ses recherches, et pouvant disposer d'une grande quantité de matière, il étudie successivement et d'une façon beaucoup plus complète le sesquioxyde de chrome, l'acide chromique et les combinaisons de cet acide avec les bases. Il prépare et analyse le chromate de baryte, emploie ce sel à la préparation de l'acide chromique pur, obtient les deux chromates de potasse, ceux d'ammoniaque, de chaux, de magnésie, de plomb, de cuivre et d'argent [*Ann. de ch.* (1), t. LXIX, p. 70, 1809].

Avant ce dernier mémoire de Vauquelin, de nouvelles recherches avaient déjà été publiées sur le chrome. Tassaert avait fait l'analyse d'un minerai de fer chromé. [*Ann. de ch.* (1), t. XXXI, p. 220]. Mussin-Puschin avait isolé l'acide chromique cristallisé et l'avait réduit par l'alcool [*Chemische Annalen, etc., von Crell,* 1798, 5e cahier]. Gmélin avait essayé d'obtenir le chrome métallique par le procédé de Vauquelin sans arriver à un meilleur résultat [*Ann. de Crell pour* 1799, 5e cahier]. Depuis le troisième mémoire de Vauquelin, de nombreuses recherches ont été entreprises sur le chrome et sur ses composés; la bibliographie de ces mémoires sera indiquée à la fin de notre article.

PROPRIÉTÉS GÉNÉRALES DU CHROME

Le chrome est un métal d'un blanc gris, couleur de fer, susceptible d'être poli. Il est doué d'une grande dureté ; certains échantillons ne peuvent être sous ce rapport comparés qu'au corindon.

Le chrome est plus infusible que le platine. Sa densité varie entre 6,81 et 7,3, suivant le mode de préparation.

Ses dissolutions salines présentent au spectroscope, sous l'action d'étincelles jaillissant à leur surface, les raies 520,5 (vert); 429,0 ; 427,5; 425,5 (indigo).

Le chrome s'unit facilement à chaud aux métalloïdes tels que le chlore, le brome, l'oxygène, le soufre, l'arsenic et le carbone. Il peut fournir avec le fer et l'aluminium des alliages cristallisés.

Le chrome est moins altérable que le fer à l'air humide. Chauffé au rouge en présence de l'air, il se recouvre d'une couche d'oxyde vert qui le garantit d'une oxydation plus profonde.

Sous l'influence de la flamme oxydante, produite par un mélange d'hydrogène et d'oxygène, il brûle en donnant de brillantes étincelles. Il en est de même si l'on le projette en poudre dans la flamme d'un bec Bunzen.

En présence du chlorate de potasse fondu, il brûle avec éclat en courant sur la surface du liquide.

Le métal cristallisé n'est pas attaqué par le carbonate de soude fondu.

Le chrome décompose la vapeur d'eau au rouge vif, fournit de l'hydrogène et laisse comme résidu du sesquioxyde vert.

Dans un courant de chlore sec au rouge sombre, le chrome fournit du sesquichlorure ; dans un courant d'acide chlorhydrique à la même température il donne le protochlorure.

Les acides ont peu d'action sur le chrome. La méthode de préparation influe du reste sur les propriétés du métal, et nous indiquerons après chaque procédé les caractères du corps obtenu.

PRÉPARATION DU CHROME

1° Vauquelin préparait le chrome métallique en réduisant le sesquioxyde par le charbon.

Si l'on place du sesquioxyde de chrome dans un creuset brasqué et qu'on l'expose à un violent feu de forge, il s'agglomère et paraît ensuite recouvert d'une couche grenue ayant l'éclat métallique. Cette matière est un mélange impur de carbure et de siliciure de chrome. L'intérieur de la masse est formé de sesquioxyde qui n'a subi aucune altération. Quand la chaleur a été très intense, l'enveloppe métallique acquiert assez de cohérence pour qu'on puisse la détacher de l'oxyde et séparer ce dernier.

On peut substituer le chlorure de chrome hydraté au sesquioxyde, le mélanger de charbon et calciner fortement. Nous reproduisons ici la préparation du chrome indiquée par Vauquelin en 1820, telle qu'elle résulte d'une note adressée par ce savant à M. Gaultier de Claubry, alors répétiteur du cours de Thénard à l'École polytechnique.

« Lorsqu'on cherche à réduire le chrome en employant l'oxyde et le charbon, l'opération ne réussit jamais bien, quel que soit le degré de chaleur auquel on soumette le mélange.

« L'acide chromique se réduit moins difficilement que l'oxyde, et de 72 parties, M. Vauquelin a retiré 24 parties de chrome métallique.

« Mais le muriate de chrome est celui qui lui a le mieux réussi. Voici le procédé tel qu'il a été pratiqué et qui n'est détaillé ni dans les *Annales de chimie* ni dans le *Journal des mines*, où se trouvent les mémoires :

« 1° Traiter le chromate de plomb en poudre impalpable par 4 à 5 fois son poids d'acide hydrochlorique jusqu'à complète dissolution.

« 2° Évaporer à siccité et reprendre le muriate de chrome par l'alcool, pour n'avoir point de chlorure de plomb.

« 3° L'évaporer de nouveau à une douce chaleur jusqu'à consistance sirupeuse, et en former une boulette avec suffisante quantité d'huile et un peu de charbon, si cela est nécessaire, pour en faire une pâte.

« 4° La mettre dans un petit creuset brasqué, renfermé lui-même dans un autre creuset rempli de poussière de charbon, et soumettre le tout à un bon feu de forge pendant environ une heure [*Ann. de ch. et de ph.*, t. XLV, p. 109, 1830]. »

2° Bunsen a obtenu le chrome par voie électrolytique de la façon suivante. Un creuset de charbon rempli d'acide chlorhydrique forme le pôle positif et est placé au milieu d'un creuset de porcelaine plus grand que l'on chauffe au bain-marie. Au centre du creuset de charbon, on place un petit vase poreux destiné à recevoir le liquide à décomposer ; on y plonge une lame de platine étroite qui forme le pôle négatif. Grâce à cette disposition, on voit que le courant rayonne de toute la surface intérieure du creuset de charbon vers la surface très peu étendue de la lame ou du fil de platine. En se concentrant ainsi vers cette dernière surface, il y acquiert une grande densité.

Si l'on décompose dans ces conditions une solution de sesquichlorure de chrome, on obtient le chrome métallique en plaques de plus de 50 millimètres carrés.

Ces plaques sont parfaitement cohérentes, mais très friables ; la surface qui touche la lame de platine est polie et brillante.

Le chrome, obtenu par ce procédé, ressemble au fer par son aspect extérieur ; à l'air humide, il est plus stable que ce métal ; chauffé à l'air, il brûle en formant de l'oxyde de chrome. L'acide chlorhydrique et l'acide sulfurique étendu le dissolvent difficilement en dégageant de l'hydrogène et en formant un sel de protoxyde ; l'acide nitrique même bouillant ne l'attaque que très lentement [Bunsen. *Pogg. Ann.*, t. XCI, p. 619, *Sur la préparation du chrome et de quelques autres métaux par voie galvanique*].

3° Deville a rendu possible la réduction du sesquioxyde de chrome par le char-

bon en employant une température suffisamment élevée, et il a obtenu le premier le chrome fondu en lingots d'une centaine de grammes. Il mélangeait intimement de l'oxyde de chrome pur et du charbon de sucre, et chauffait le tout dans un creuset de chaux.

Cette méthode permettait de préparer non seulement le chrome, mais les métaux voisins tels que le manganèse, le fer, le nickel et le cobalt. Les corps, obtenus par le procédé de Deville, renferment toujours une petite quantité de carbone, mais ils sont exempts de silicium.

Pour répéter l'expérience de Deville, on place sur une forge portative munie d'un bon soufflet, un cylindre en terre réfractaire de 12 centimètres de diamètre intérieur. Dans le fond du cylindre, est encastrée une grille percée de petites ouvertures qui forme la cavité de la forge. On place au milieu de cette grille un creuset en chaux non hydraulique, à parois épaisses, et dans l'intérieur de ce creuset, un autre contenant la matière à fondre. Le creuset extérieur est destiné à protéger le petit creuset contre l'action de la scorie formée dans la combustion du charbon.

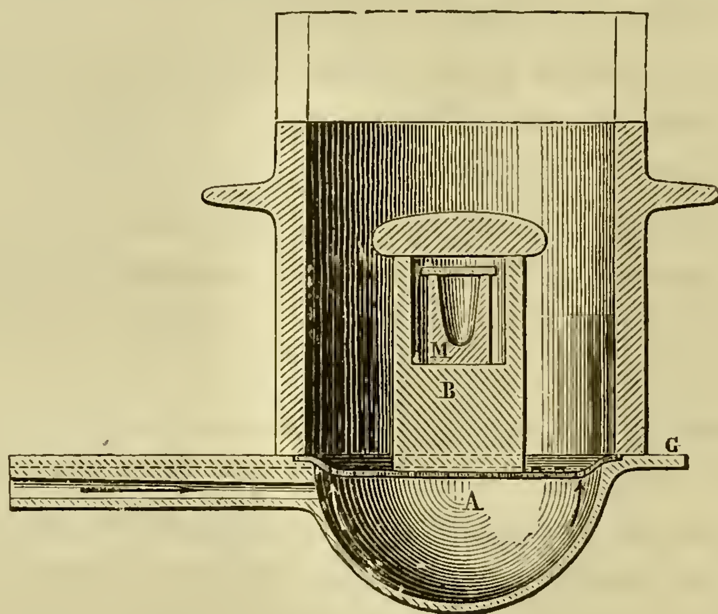


Fig. 1.

On chauffe le double creuset avec du charbon de bois, lentement d'abord pour ne pas fendiller la chaux. Lorsqu'il a été amené au rouge, on remplit le manchon d'escarbilles bien dépouillées de mâchefer, et l'on active la combustion au moyen du soufflet de la forge.

L'échauffement maximum se produit à 2 ou 3 centimètres de la grille et se maintient jusqu'à une hauteur de 7 à 8 centimètres ; c'est par conséquent dans cette zone que doit se trouver la matière à fondre. Une heure de chauffe suffit pour amener à l'état liquide toutes les matières qui ne sont pas plus réfractaires que le platine ou le quartz.

Si l'on remplace les escarbilles par du charbon de cornue, on obtient une température plus élevée, mais il est prudent, dans ce cas, de recouvrir la grille de morceaux de chaux grossièrement concassés si l'on veut éviter sa fusion.

Deville, ayant préparé du chrome dans les conditions que nous venons d'indiquer, et ayant eu soin d'employer une quantité de charbon insuffisante, a obtenu une masse métallique entourée d'oxyde et d'un chromite de chaux cristallisé.

Le chrome était bien fondu, mais non rassemblé en culot, quoique la chaleur employée ait été telle qu'elle eût suffi à fondre et à volatiliser le platine.

Sous le rapport de la dureté, le chrome, ainsi préparé, ne peut être compar qu'au corindon qu'il ne raye pas, mais qui ne paraît pas le rayer non plus. Ce métal est attaqué très facilement à la température ordinaire par l'acide chlorhydrique. L'action de l'acide sulfurique dilué est très faible et celle de l'acide azotique, soit faible, soit concentré, est nulle [*Mémoire sur la production des températures très élevées*, par Sainte-Claire Deville. *Ann. de ch. et de ph.* (3), t. XLI, p. 354, 1854].

4° Les procédés que nous avons décrits jusqu'ici ne fournissent le chrome qu'à l'état fondu ou à l'état amorphe. C'est à M. Fremy que l'on doit la première méthode de préparation du chrome cristallisé.

Ce savant a obtenu des cristaux de chrome, en faisant réagir la vapeur de sodium sur le sesquichlorure de chrome dans une atmosphère d'hydrogène.

La décomposition se fait dans un tube de porcelaine que l'on chauffe au rouge et la vapeur de sodium, entraînée par un courant d'hydrogène, vient réagir sur le chlorure de chrome placé dans une petite nacelle. Sous l'influence du chlorure alcalin qui prend naissance dans la réaction, ou grâce à l'action des vapeurs de chlorure de chrome sur la vapeur de sodium, le métal se dépose à l'état cristallisé.

La masse est reprise par l'eau bouillante pour dissoudre le chlorure, et il reste des cristaux de chrome d'un bel éclat métallique.

Ces cristaux appartiennent au système cubique. Ils sont très durs et résistent à l'action des acides concentrés et de l'eau régale [Fremy. *Comptes rendus* de l'Académie des sciences, t. XLIV, p. 632, 1857].

5° Wœhler avait d'abord préparé le chrome en appliquant au chlorure violet la méthode qui lui avait permis d'isoler l'aluminium. Il chauffait un mélange de potassium et de chlorure de chrome, et obtenait, dans ces conditions, une poudre grisâtre, facilement inflammable, qui était du chrome amorphe impur.

Reprenant ensuite l'étude de cette préparation, il obtint le chrome en réduisant le chlorure par le zinc en fusion. Cette expérience se fait de la façon suivante : on mélange 1 partie de sesquichlorure de chrome avec 2 parties de chlorure double de potassium et de sodium (7 de chlorure de sodium et 9 de chlorure de potassium fondus ensemble); on introduit ce mélange dans un creuset ordinaire, on le tasse et on dispose par-dessus 2 parties de zinc en grenaille, que l'on recouvre d'une couche du flux précédent.

Le creuset est ensuite chauffé graduellement jusqu'à ce que la masse soit devenue incandescente et soit entièrement en fusion. Dès que l'on entend un bruissement provenant de l'ébullition du zinc et que l'on aperçoit une flamme verte en enlevant, un moment, le couvercle du creuset, l'intensité du feu est diminuée et l'on maintient la masse en fusion pendant dix minutes. Après avoir retiré le creuset du foyer, on lui imprime quelques légères secousses pour rassembler le métal, puis on laisse refroidir.

Sous une scorie verte se trouve alors un culot de zinc bien fondu. Celui-ci, nettoyé avec de l'eau, offre une surface miroitante, d'un aspect damassé dû à la présence de petits cristaux de chrome. Pour obtenir ce métal, on dissout le zinc dans

l'acide nitrique, le chrome reste sous la forme d'une poudre cristalline. Cette poudre est traitée à nouveau par l'acide nitrique chaud, puis lavée à l'eau distillée. 50 grammes de chlorure de chrome fournissent 6 à 7 grammes de métal.

Le chrome ainsi préparé constitue une poudre grise, cristalline et brillante. Sous le microscope, elle apparaît en agglomérations cristallines offrant la forme d'un sapin, et montrant quelques rhomboèdres très aigus d'un grand éclat et de la couleur de l'étain.

La densité du chrome ainsi préparé est de 6,81 à 20 degrés.

Chauffé à l'air, ce métal prend une teinte jaune et bleue comme l'acier, sans brûler. Peu à peu il se recouvre d'une couche mince d'oxyde vert, mais l'oxydation est incomplète. Placé dans la flamme d'une lampe à gaz, il brûle en lançant des étincelles. Projeté sur du chlorate de potasse en fusion, il brûle avec une belle lumière blanche en formant du chromate de potasse. Le salpêtre fondu l'oxyde moins vivement; le carbonate de soude en fusion ne l'attaque pas.

L'acide chlorhydrique le dissout avec dégagement d'hydrogène et formation de protochlorure de chrome. L'acide sulfurique étendu l'attaque lentement à froid, plus rapidement à chaud. L'acide nitrique, même bouillant, ne produit aucune réaction.

Chauffé dans le chlore, ce métal se transforme avec incandescence en chlorure violet.

Lorsqu'on le porte au rouge dans un courant d'acide carbonique saturé de vapeur d'eau, la surface seulement se transforme en oxyde vert.

Dans une préparation où l'on avait remplacé le zinc par le cadmium, le mélange, au moment d'entrer en fusion, s'est décomposé avec explosion.

Avec le magnésium, la réduction s'accomplit tranquillement, mais ce métal ne présente aucun avantage sur le zinc [Wœhler. *Nachrichten von der G. A. Universität und der Königlichen Gesellschaft der Wissenschaften zu Göttingen*, juillet, 1859].

Em. Zettnow a modifié la préparation de Wœhler en remplaçant le sesquichlorure de chrome par un chlorure double de chrome et de potassium. On prépare ce composé en traitant 100 grammes de bichromate de potasse par l'acide chlorhydrique, ajoutant 160 à 180 grammes de chlorure de potassium et évaporant à sec. Le résidu, fortement desséché dans un creuset, est mélangé avec 200 grammes de limaille de zinc et introduit, par portions successives, dans un creuset chauffé au rouge clair. Quand toute la masse est entrée en fusion, on brasse le mélange et l'on maintient le feu pendant quarante-cinq minutes. Le culot métallique que renferme le creuset après refroidissement est traité par l'acide azotique étendu, qui dissout le zinc et laisse le chrome cristallisé [Zetnow. *Pogg. Ann.*, t. CXLIII, p. 477].

6° M. H. Debray a conseillé, pour obtenir le chrome métallique à l'état cristallisé, de réduire au creuset brasqué du chromate de plomb à la température fournie par un bon fourneau à vent. On obtient un culot de plomb que l'on traite par l'acide azotique étendu et qui fournit des cristaux de chrome analogues à ceux de Wœhler.

7° Enfin, on peut encore obtenir le chrome amorphe par la distillation de l'amalgame de chrome.

Cet amalgame, chauffé à une température supérieure à 350 degrés dans un cou-

rant d'hydrogène, laisse comme résidu du chrome métallique se présentant sous l'aspect d'une substance noire, amorphe, très peu agglutinée, qui, chauffée au rouge sombre sur la lame de platine, devient tout à coup incandescente.

Si l'on a soin de n'élever la température qu'à 350 ou 355 degrés, au moment de la distillation, le métal prend feu au contact de l'air lorsqu'on le retire du tube encore un peu chaud.

Le métal, ainsi obtenu, est inattaquable par l'acide sulfurique concentré bouillant, mais il se dissout dans l'acide sulfurique étendu, et dans l'acide azotique monohydraté contenant des vapeurs d'hypoazotide. L'acide chlorhydrique l'attaque assez lentement à chaud, en dégageant de l'hydrogène.

Projeté sur du chlorate de potasse en fusion, il donne des étincelles brillantes, devient incandescent en courant sur la surface du liquide comme un globule de sodium sur l'eau; chauffé au rouge sombre dans un courant d'acide carbonique sec, il se transforme en sesquioxyde de chrome. Le métal, obtenu par distillation de l'amalgame, est plus oxydable que celui préparé par la méthode de Deville ou par celle de M. Fremy [H. Moissan. *Comptes rendus* de l'Académie des sciences t. LXXXVIII, p. 180, 1879].

SUR LE RANG DU CHROME DANS UNE CLASSIFICATION NATURELLE DES MÉTAUX

Si l'on envisage les cinq métaux suivants : chrome, manganèse, fer, cobalt et nickel, on voit qu'ils forment, dans une classification naturelle, un groupe parfaitement délimité.

Les sulfates de protoxyde de ces cinq métaux, déjà isomorphes entre eux, donnent, avec les sulfates alcalins, des sels doubles isomorphes avec les sulfates magnésiens.

Les sulfates de sesquioxyde de chrome, de manganèse et de fer fournissent avec les sulfates alcalins des sels doubles isomorphes des aluns.

Les trois premiers métaux, chrome, manganèse et fer, semblent se rapprocher de l'aluminium, tandis que les deux derniers, cobalt et nickel, par l'ensemble de leurs propriétés, sont plutôt voisins du magnésium et du zinc.

Ces différences pourraient, au premier abord, faire scinder en deux parties ce groupe si naturel. Nous estimons que ce serait à tort.

En effet, si l'on groupe ces cinq métaux de la façon suivante : chrome, manganèse, fer, cobalt et nickel, ainsi que nous l'avons fait dans le tableau ci-contre, on remarque entre leurs propriétés une certaine liaison et un certain ordre qui sembleraient devoir être conservés dans une classification naturelle. Cet ordre a déjà été adopté du reste par M. Schutzenberger dans son important *Traité de chimie générale* [T. I, p. 586].

	ÉQUIVALENTS	DENSITÉS.	OXYDE FIXE à haute température en présence de l'air.	OXYDES.	CHLORURES.
Chrome.	26,25	6 à 6,8	Cr^2O^3	CrO Cr^3O^4 Cr^2O^3 CrO^2 CrO^3	$CrCl$ Cr^2Cl^3
Manganèse.	27,50	7,138-7,206 (Brunner)	Mn^3O^4	MnO Mn^3O^4 Mn^2O^3 MnO^2 MnO^3 Mn^2O^7.	$MnCl$ Mn^2Cl^3 $MnCl^2$
Fer.	28,00	7,25 fondu 7,4 à 7,9 forgé	Fe^3O^4	FeO Fe^3O^4 Fe^2O^3 FeO^3	$FeCl$ Fe^2Cl^3
Cobalt.	29,50	8,513 (Berzélius) 8,17 (Lampadius)	CoO	CoO Co^3O^4 Co^2O^3 CoO^3?	$CoCl$ Co^2Cl^3
Nickel.	29,50	8,279 (Richter) 8,38 (Tupputi) 8,575 (Thomson)	NiO	NiO Ni^3O^4 Ni^2O^3	$NiCl$

Le chrome, qui est le plus infusible de ces cinq métaux, a un sesquioxyde indécomposable par la chaleur, qui a des rapports avec l'alumine. Il forme avec l'oxygène une combinaison acide, nettement déterminée, qui donne des sels parfaitement définis.

Le manganèse fournit bien avec l'oxygène un composé correspondant, l'acide manganique, mais il n'a pu être séparé des bases.

L'acide ferrique obtenu par M. Fremy se détruit aussitôt qu'on cherche à l'isoler.

L'acide cobaltique n'est signalé dans les ouvrages de chimie qu'accompagné d'un point d'interrogation.

Si l'on considère quels sont les oxydes de ces différents métaux, stables à haute température en présence de l'air, on trouve que la stabilité va en diminuant du sesquioxyde au protoxyde. L'oxyde de chrome obtenu par calcination est toujours le sesquioxyde R^2O^3; pour le manganèse et le fer c'est l'oxyde salin R^3O^4; pour le cobalt et le nickel, ce n'est plus que le protoxyde RO. Les propriétés de la plupart de ces oxydes varient suivant la température à laquelle ils sont obtenus.

Les densités de ces métaux suivent une marche croissante : pour le chrome elle est de 6 à 6,8; pour le manganèse 7,138 à 7,206; pour le fer 7,4 à 7,9; le cobalt, 8,513; le nickel, 8,575.

Il en est de même pour les équivalents, sauf pour ceux du cobalt et du nickel qui ont la même valeur (1).

Enfin si l'on compare les quantités de chaleur dégagées dans la formation de leurs oxydes, on voit encore dans le tableau suivant, dû à Thomsen que ces métaux se groupent dans le même ordre :

		Solide
MnO	hydraté	47c,4
FeO	—	34c,5
CoO	—	32c,
NiO	—	30c,7.

Les quantités de chaleur dégagées dans la formation des chlorures, des bromures et des iodures, conduisent aux mêmes résultats :

	Solide	Dissous
MnCl	56	64
FeCl	41	50
CoCl	38,2	47,4
NiCl	37,3	46,8.

[Thomsen et Berthelot. — Berthelot. *Essai de mécanique chimique fondé sur la thermochimie*, t. I, p. 378.]

Il en est de même pour la formation des sulfures :

Sulfure	de manganèse	solide	+ 22,6	(Berthelot)
—	fer	—	+ 11,9	(Berthelot)
—	cobalt	—	+ 10,9	(Thomsen)
—	nickel	—	+ 9,7	(Thomsen).

Nous ne prétendons pas appuyer l'ordre dans lequel nous classons ces métaux seulement sur les quantités de chaleur dégagées par leurs combinaisons similaires, mais nous n'avons pu cependant nous empêcher de donner ces chiffres qui semblent apporter une nouvelle preuve à la thèse que nous soutenons.

Les propriétés générales de ces cinq métaux, celles de leurs composés, ainsi que les conditions thermiques de formation de leurs oxydes, sulfures, chlorures, bromures et iodures, nous conduisent donc à les classer dans l'ordre suivant : chrome, manganèse, fer, cobalt et nickel.

ÉQUIVALENT DU CHROME

Berzélius avait déterminé l'équivalent du chrome, en pesant le chromate de plomb fourni par un poids donné d'azotate de plomb desséché, mis en présence d'une quantité indéterminée de chromate neutre de potasse. Ce savant a soustrait du poids du chromate de plomb obtenu, celui de l'oxyde de plomb et de l'oxygène contenu dans l'acide chromique, et la différence lui a fourni un chiffre duquel il a

(1) L'équivalent du nickel demeure donc représenté par le nombre 29,5. De plus, si mes expériences sont exactes, et j'ai porté sur ce point toute mon attention, les équivalents du cobalt et du nickel sont égaux [*Mémoire sur les équivalents des corps simples*, par J. Dumas. *Ann. de ch. et de ph.* (3), t. LV, p. 129].

déduit l'équivalent du chrome [*Théorie des proportions chimiques et table synoptique des poids atomiques*, par M. Berzélius, 2e édition, p. 104].

La méthode de Berzélius présentait plusieurs inconvénients. Outre qu'il faut éviter de déduire un nombre faible, de l'équivalent très élevé d'un autre composé, la difficulté d'obtenir l'azotate de plomb entièrement dépouillé d'eau rend incertaine la quantité d'oxyde de plomb contenue dans le chromate de cette base. De plus, l'état de neutralité du chromate de potasse est difficile à obtenir et à constater. Aussi Berzélius avait-il indiqué un nombre trop élevé 351,8 pour représenter l'équivalent du chrome.

M. Péligot a déduit cet équivalent de l'analyse de l'acétate de protoxyde de chrome, analyse faite avec le plus grand soin, et l'a regardé comme étant égal à 328 [Péligot. *Recherches sur le chrome*, 1844. *Ann. de ch. et de ph.* (3), t. XII, p. 545].

Sur les conseils de Berzélius, Berlin reprit cette détermination de l'équivalent du chrome en changeant un poids donné de chromate d'argent en chlorure, et déterminant en même temps, la quantité de sesquioxyde de chrome obtenue par la réduction de l'acide chromique.

Berlin indiqua pour équivalent du chrome le chiffre 328,38 ; on peut donc dire que ses recherches sont venues confirmer celles de M. Péligot.

Si l'on prend l'équivalent par rapport à l'hydrogène, on aura donc, d'après les recherches de Berlin :

$$E = \frac{328,38}{12,5} = 26,27.$$

Et d'après celles de M. Péligot,

$$E = \frac{328}{12,5} = 26,24.$$

Le chiffre 26,25 peut donc être considéré comme représentant la moyenne de ces recherches.

En 1861, Kessler a indiqué comme équivalent du chrome le chiffre 26,15. Il était arrivé à ce résultat, en comparant les poids de bichromate et de chlorate de potasse nécessaires pour transformer l'acide arsénieux en acide arsénique, et le protochlorure de fer en sesquichlorure.

A la même époque Siewert avait obtenu le nombre 26,047 en dosant le chlore d'un poids connu de sesquichlorure de chrome sublimé.

Enfin, M. Baubigny vient de reprendre cette question, et il a déterminé avec beaucoup de soins l'équivalent du chrome par la calcination du sulfate de sesquioxyde de chrome pur à la température de fusion de l'or. M. Baubigny indique comme équivalent du chrome le chiffre 26,081 si l'équivalent de soufre est 16 et 26,116 dans le cas où S = 16,037 [*Détermination de l'équivalent du chrome à l'aide de son sulfate de sesquioxyde*. Baubigny. *Comptes rendus*, t. XCVIII, p. 146, 1884].

COMBINAISONS DU CHROME AVEC LES MÉTAUX

ALLIAGE DE CHROME ET D'ALUMINIUM

Cet alliage a été obtenu à l'état cristallisé par Wœhler [*Ann. de ch. et de ph.* (3), t. LIII, p. 418].

Pour le préparer, on fait un mélange de 1 partie de chlorure de potassium et de 2 parties de sesquichlorure de chrome, que l'on chauffe avec la moitié de son poids d'aluminium dans un creuset de porcelaine.

D'après la formule que nous donnerons plus loin, il faudrait employer 4 parties et demie de sel pour 1 partie d'aluminium ; mais il semble nécessaire d'employer un certain excès d'aluminium pour obtenir des cristaux. On prend donc 2 de sel pour 1 d'aluminium, on porte ensuite le creuset au rouge de manière que la masse fonde uniformément, on laisse refroidir et l'on traite par l'eau pour enlever les matières solubles.

L'alliage reste sous forme d'une masse métallique grise, peu agrégée et formée de fines aiguilles cristallines entrelacées. Pour enlever l'aluminium en excès, on chauffe le composé avec de la lessive de soude jusqu'à ce qu'il ne se dégage plus d'hydrogène, ce qui demande un temps assez long. On lave ensuite la poudre cristalline et on la dessèche. Tantôt on obtient, même en opérant sur de petites quantités, de très beaux cristaux déterminables à l'œil nu, tantôt seulement une poudre cristalline.

Les cristaux possèdent la couleur de l'étain et sont doués d'un très grand éclat. Ils constituent en partie des tables carrées, en partie des prismes droits à quatre pans surmontés de bases perpendiculaires.

Chauffés dans l'air au rouge, ces cristaux prennent les teintes irisées de l'acier, sans cependant s'oxyder davantage. Ils ne sont attaqués ni par la dissolution de soude, ni par l'acide nitrique concentré. L'acide chlorhydrique, au contraire, les dissout facilement en prenant une couleur verte et en donnant naissance à un dégagement d'hydrogène.

Cet alliage d'aluminium et de chrome décompose facilement au rouge sombre le gaz acide chlorhydrique sec en produisant du chlorure de silicium, du protochlorure de chrome et du chlorure d'aluminium qui se sublime.

La manière dont ce corps se comporte avec l'acide sulfurique concentré est assez curieuse. Lorsqu'on le chauffe avec cet acide, il s'oxyde en produisant une masse verte sans donner lieu à un dégagement d'acide sulfureux, mais bien en produisant une vive effervescence d'hydrogène et un dépôt de soufre. Les choses se passent vraisemblablement de la manière suivante : il se produit d'abord de l'acide sulfureux, mais une partie de cet acide, comme cela arrive avec le cuivre, par exemple, se combine avec une autre quantité de métal pour former un sulfate et un sulfure ; ce dernier produit avec l'eau de l'acide sulfurique et de l'hydrogène sulfuré, mais ce gaz ne se dégage pas à cet état parce qu'il se décompose en eau

et en soufre au contact de l'acide sulfureux restant. En même temps, ce doit être une conséquence de la constitution de cet alliage qu'il décompose l'eau et mette de l'hydrogène en liberté.

Ce composé est très difficilement fusible : il fond moins facilement que le nickel. Il donne, après fusion, des masses métalliques très dures, cassantes, et d'une densité de 4,9. L'alliage fondu n'est pas attaqué par une solution chaude de soude, mais dans le cas où il renferme de l'aluminium, ce qui augmente à peine sa fusibilité, il dégage de l'hydrogène.

L'analyse de différents échantillons n'a pas fourni à Wœhler des résultats d'une concordance complète. Il donne comme exemple les analyses suivantes :

	I	II
Chrome.	63,00	63,05
Aluminium.	29,08	27,71
Silicium.	4,37	5,03
Fer.	3,30	2,61
	99,75	98,40

La teneur en silicium et en fer provient des impuretés de l'aluminium employé ; les proportions de ces corps sont augmentées relativement, parce qu'une partie de l'aluminium est entraînée à l'état de chlorure.

Les quantités de silicium et de fer sont trop considérables pour que l'on puisse tirer des nombres rapportés plus haut, une formule qui représente exactement la combinaison de cet alliage. Si l'on retranche comme étant accidentels le fer et le silicium, le chrome et l'aluminium restent dans le rapport centésimal de 68,4 à 31,6. Le composé AlCr exigerait 66,08 de chrome et 32,92 d'aluminium.

ALLIAGES DE CHROME ET DE FER (1)

« La découverte des alliages de chrome et de fer est due à Berthier qui, dès 1820, publiait dans les *Annales* un important mémoire sur ce sujet [*Ann. de ch. et de ph.* (2), t. XVII].

« Voici les résultats auxquels Berthier était arrivé : « En chauffant très fortement dans un creuset brasqué un mélange en proportion quelconque d'oxyde de chrome et d'oxyde de fer, ces oxydes sont complètement réduits et l'on obtient des combinaisons parfaitement homogènes des deux métaux. Ces alliages sont, en général, durs, cassants, cristallins, d'un gris plus blanc que le fer, et très éclatants ; moins fusibles, beaucoup moins magnétiques et bien moins attaquables par les acides que ce métal ; ces propriétés sont d'autant plus prononcées que l'alliage renferme plus de chrome. Un alliage résultant de la réduction de 5 grammes de sesquioxyde de fer et de 5 grammes de sesquioxyde de chrome a donné un culot bien arrondi,

(1) Ce chapitre est entièrement extrait de l'important mémoire de M. Boussingault sur les aciers chromés. Cette question a été si brillamment exposée par ce savant que le mieux, pensons-nous, était de le citer textuellement [*Sur la production, la constitution et les propriétés des aciers chromés*, par M. Boussingault. *Ann. de ch. et de ph.* (5), t. XV, p.91].

rempli de grosses bulles tapissées de cristaux prismatiques allongés et entrecroisés. La cassure présentait une texture cristalline. Sa couleur était plus blanche, et sa dureté telle qu'il rayait le verre aussi profondément qu'aurait pu le faire le diamant. Il s'est trouvé si fragile qu'on a pu le réduire en poudre dans un mortier d'agate : sa poussière a conservé l'éclat métallique. Les acides très forts et même l'eau régale bouillante ne l'ont attaqué que très peu. Il a fallu, pour l'analyser, le chauffer au creuset d'argent avec du nitre... Si l'alliage de fer et de chrome peut être de quelque utilité dans les arts, on l'obtiendra avec beaucoup d'économie en substituant le fer chromé à l'oxyde de chrome pur. »

Les essais tentés par Berthier pour obtenir cet alliage, par cette voie, offrirent de sérieuses difficultés, dues à ce qu'il entre dans la constitution des minerais de l'alumine, de la magnésie, de la silice et autres matières terreuses appartenant à la gangue, ainsi qu'on peut s'en convaincre en consultant les analyses de M. Clouet réunies dans ce tableau.

MINERAIS.	SILICE.	ALUMINE.	MAGNÉSIE.	PROTOXYDE de fer.	SESQUIOXYDE de chrome.	TOTAL.
Ile-à-Vache (grains octaèdres).	0,00	0,00	0,00	48,46	51,53	100,00
Baltimore (en roche)	5,20	3,40	4,09	42,51	45,00	100,00
Christiania (en grains)	4,20	4,80	13,23	37,77	40,00	100,00
Var (en roche)	2,53	13,15	12,53	34,79	37,00	100,00
Hongrie (en roche)	7,30	16,77	14,85	29,60	31,48	100,00
Ekatérinbourg (Oural)	7,07	6,77	13,40	23,27	49,49	100,00
Orenbourg (Russie)	3,05	8,05	10,98	24,92	53,00	100,00
Kavahissac (Asie Mineure) . . .	2,15	7,62	12,31	24,92	53,00	100,00
Drontheim (Norvège)	5,00	12,00	21,28	19,72	42,00	100,00
Styrie	2,50	8,00	11,58	24,92	53,00	100,00
Wiatka (Russie)	2,20	10,00	11,62	18,18	58,00	100,00
Alt Orsowa (Banat)	5,26	12,60	15,09	18,33	48,72	100,00
Minerai de l'Inde	1,50	9,30	6,00	35,70	47,50	100,00
Californie	5,48	13,60	14,88	23,84	42,20	100,00
Iles Shetland	6,10	7,47	17,30	24,93	44,20	100,00
Australie	8,00	18,00	17,40	23,40	33,20	100,00

La présence de terres aussi réfractaires que le sont la magnésie et l'alumine explique pourquoi la réduction du fer chromé ne saurait avoir lieu sans l'intervention de fondants.

Berthier ayant cherché quelle était la nature des agents à faire intervenir, afin d'obtenir d'un minerai le plus fort rendement en alliage, fut conduit à reconnaître l'utilité du borax. Il constata, en outre, que les fondants siliceux ont l'inconvénient de s'opposer à la réduction des oxydes qu'ils retiennent en combinaison. Berthier termine en disant :

« Si je me suis beaucoup étendu sur la manière de préparer économiquement les alliages de fer et de chrome, ce n'est pas que je croie que ces alliages puissent être par eux-mêmes d'une grande utilité, mais parce qu'il est probable qu'on s'en servira pour introduire le chrome dans l'acier fondu. »

Les vues de Berthier se sont complètement réalisées : aussi doit-on considérer cet ingénieur comme l'inventeur de l'acier chromé et du fer chromé.

Berthier fit, en effet, deux aciers chromés fondus, l'un contenant 0,010 de

chrome, l'autre 0,015. Ces aciers se forgèrent très bien ; on en fit un couteau et un rasoir : les deux lames étaient très bonnes. Leur tranchant parut dur et solide, mais ce que les lames eurent de remarquable, c'est le beau damassé qu'elles prirent lorsqu'on les eût frottées avec l'acide sulfurique. Il y avait donc lieu de croire que l'acier chromé serait propre à faire des lames de sabre damassées, solides, dures, d'un bel effet, et des instruments de coutellerie fine.

Berthier prépara ce produit en fondant l'acier fondu de première qualité, cassé en très petits morceaux, avec un alliage de fer et de chrome et il émit cette opinion qu'en opérant en grand, il y aurait lieu de substituer l'acier cémenté à l'acier fondu. Il ne croyait pas qu'il fût possible de remplacer avantageusement dans ces opérations l'alliage du chrome par du minerai de chrome mêlé de charbon, parce qu'il arriverait probablement que le verre terreux qu'on serait obligé de mettre dans les creusets pour préserver l'acier du contact de l'air, dissoudrait la plus grande partie du minerai et en empêcherait la réduction.

Ce ne fut que longtemps après la publication du mémoire Berthier que les résultats industriels vinrent confirmer ses recherches scientifiques.

Avant l'année 1867, dans la province d'Antioquia (Amérique méridionale), une compagnie monta une forge dans les environs de Médellin, où l'on traitait un minerai brun ayant l'aspect d'une hématite. Des ouvriers francs-comtois exécutaient les travaux. La fonte que l'on retirait était surtout employée à faire des têtes de bocard pour pulvériser des quartz aurifères ; par sa dureté exceptionnelle, elle convenait parfaitement à cet usage, et, malgré son prix élevé, elle était fort recherchée. Sa qualité tenait à la présence du chrome, que M. Boussingault s'explique très bien, ayant reconnu, durant son séjour dans la province d'Antioquia, que le minerai de chrome existe en abondance dans le terrain sur lequel l'usine avait été construite, à ce point que les pierres formant les murs d'angle des maisons étaient construits en minerai de chrome. La fonte de Médellin, examinée dans le laboratoire de M. Boussingault, était blanche, à larges facettes, offrant tous les caractères d'un spiegeleisen. Voici les résultats des analyses :

Chrome.	1,95	2,80	5,80
Carbone combiné.	4,40	—	—
Graphite.	0,00	—	—
Silicium.	0,75	—	—
Phosphore.	0,07	—	—
Soufre.	traces	—	—
Arsenic.	0,00	—	—
Azote.	0,01	—	—
Vanadium.	traces	—	—
Manganèse.	0,84	—	—
Fer.	92,50	—	—
	100,52		

En 1869 on fabriqua de l'acier chromé et du ferrochrome à Brooklyn, dans l'État de New-York. Ces produits sont obtenus aujourd'hui dans l'État de Pensylvanie.

L'acier, quelle qu'en soit l'origine, reçoit, pour être chromé, un alliage de chrome et de fer (ferrochrome) de composition déterminée et dont la dose dépend de la teneur en chrome qu'il s'agit de donner à l'acier. L'industrie de l'acier chromé est

donc basée sur deux opérations distinctes, la préparation du ferrochrome, l'addition de cet alliage à l'acier.

On prépare le ferrochrome en mêlant le minerai de chrome, réduit en poudre fine, avec 6 à 8 pour 100 de charbon de bois ou d'anthracite pure, et une certaine quantité de fondants, dans laquelle il entrerait du fluorure de calcium ou de sodium additionné de chaux, ou bien de borax avec un carbonate alcalin.

En fondant à une très haute température dans des creusets de graphite, on obtient un régule rassemblé sous la scorie. Les fondants ayant surtout pour objet de déterminer la fusion de la gangue, leur nature doit nécessairement varier suivant les substances terreuses que contiennent les minerais. A Brooklyn, en réduisant le minerai de chrome de Hoboken et de Newhaven, associé à la serpentine, on a fabriqué des ferrochromes contenant de 21 à 46 pour 100 de chrome métallique. Quand les minerais sont d'une richesse exceptionnelle, l'alliage renferme jusqu'à 60 et même 70 pour 100 de chrome ; mais il est difficile et peu avantageux de former des produits d'une telle richesse, parce qu'il se produit fréquemment des trouées dans les creusets. On facilite singulièrement la réduction des minerais chromés en ajoutant au mélange, tantôt de l'oxyde de fer, tantôt de la fonte en nature. Ces ferrochromes, ainsi fabriqués, sont nécessairement moins riches en chrome.

Le Tasmanian Iron and C° aurait obtenu au haut fourneau des fontes renfermant de 6 à 7 pour 100 de chrome. Une de ces fontes contenait :

Carbone	4,42
Silicium	1,52
Phosphore	0,10
Chrome	7,05
Fer	86,56
Manganèse	0,14
Cuivre	traces
	99,79

Observations faites dans l'usine Jacob Holtzer d'Unieux, sur le ferrochrome et l'acier chromé. — Cette fabrication fut introduite en 1875, dans l'usine Jacob Holtzer, par l'initiative de M. Brüstlein. M. Boussingault résume ainsi les faits les plus saillants recueillis par cet habile ingénieur.

Les minerais de chrome exigent, pour être réduits, de manière à donner un culot métallique, une température beaucoup plus élevée que celle qui est nécessaire pour la réduction des minerais de fer. Le minerai de chrome dont on disposait avait pour composition moyenne :

Sesquioxyde de chrome.	0,394	Chrome.	0,271
Protoxyde de fer.	0,180	Fer.	0,140
Alumine.	0,276		
Magnésie.	0,116		
Silice.	0,030		
	0,996.		

Suivant les prescriptions de Berthier, la nature des fondants que l'on fait intervenir doit nécessairement varier avec la constitution des minerais.

Dans l'usine Jacob Holtzer, les fondants employés ont été, soit le verre à bou-

teille, soit la chaux, soit le carbonate de soude, soit le fluorure de calcium ; mais on reconnut bientôt que les agents qui, sous le moindre volume, déterminaient la fusion du minerai et la réduction des métaux, étaient aussi ceux qui attaquaient le plus énergiquement les creusets, qu'on ne brasquait pas, pour ne pas en diminuer la capacité.

Le charbon réducteur était préalablement mélangé au minerai. La chaux seule, mêlée à ce combustible, produisit les meilleurs rendements en ferrochrome. Malheureusement, ce mélange attaquait les creusets, en les coupant au-dessus du métal fondu, quand on ne les retirait pas du fourneau à un moment qu'il n'était pas facile de saisir.

L'addition de fer ou d'oxyde des battitures, ainsi que l'avait indiqué Berthier, facilitait l'opération en donnant naissance à un alliage plus fusible, mais nécessairement moins chromé. Après bien des tentatives, on obtint une production satisfaisante de ferrochrome : ce fut quand la scorie ne contint plus d'oxyde de chrome. La réduction était alors parfaite, mais cette scorie était quelquefois surmontée d'une sorte d'éponge formée de globules métalliques, ce qui nécessitait un broyage et une lévigation. En réunissant ces globules au culot, on approchait du rendement théorique. En augmentant la proportion de fer ou d'oxyde des battitures, la scorie n'est plus couverte de globules, mais on obtenait nécessairement un ferrochrome moins riche en chrome.

Ferrochrome. — Cet alliage présente des caractères assez différents suivant sa teneur en chrome et en carbone. Voici ces caractères, d'après M. Brüstlein :

Une fonte chromée ne contenant pas au delà de 15 pour 100 de chrome est dure, assez tenace ; sa cassure, légèrement lamellaire, présente une teinte blanche ayant un reflet soyeux.

Quand la teneur en chrome atteint 25 à 30 pour 100, l'alliage présente des aiguilles disséminées dans toute la masse. La fonte est blanche et brillante. A mesure que la richesse en chrome est plus grande, les aiguilles, dans un alliage bien fondu, deviennent plus courtes, plus déliées, la fonte plus fragile ; lorsque la teneur en chrome dépasse 68 pour 100, l'alliage est difficilement fusible aux plus hautes températures du four à vent.

Ce qui précède s'applique à des fontes chromées saturées de carbone. Quand cette fonte n'en est pas saturée, la structure en aiguilles ne se manifeste que pour des teneurs plus élevées en chrome, la cassure a une teinte moins blanche. Par exemple, une fonte de 25 ou 30 pour 100 de chrome et à 0,025 et 0,030 de carbone conserve la structure lamellaire d'une fonte blanche carburée, dans laquelle il entre 12 à 15 pour 100 de chrome. A mesure que la carburation s'élève, on voit, dans la cassure de l'alliage, des aiguilles blanches brillantes de plus en plus nombreuses. Le carbone influe donc sur la structure cristalline des ferrochromes.

La fonte chromée, riche en chrome, agit moins sur l'aiguille aimantée sans que l'action magnétique disparaisse complètement, ainsi qu'il advient aux ferromanganèses ; un ferrochome à 67 pour 100 est encore attirable à l'aimant. On donne ici la composition de quelques ferrochromes :

	Chrome.	Carbone combiné.	Graphite.	Manganèse.	Soufre.
I.	56,22	»	»	»	»
II.	19,80	5,80	0,00	0,35	»
III.	67,15	5,40	0,00	»	0,50
IV.	48,70	»	»	»	»

M. Brüstlein a comparé certains caractères propres aux scories formées dans la fusion des ferrochromes, et qu'il est bon de connaître. La surface d'une scorie chromée en fusion se recouvre, aussitôt qu'elle est exposée à l'air, d'une pellicule prenant après le refroidissement une teinte brune formant un contraste avec la couleur très foncée de la masse. C'est que, probablement à la surface de la scorie, il commence à se former des chromates. Cet effet se manifeste sur une scorie provenant d'un alliage ne renfermant même que 0,01 de chrome. Ce serait donc un caractère spécifique.

La scorie, formée au contact d'un alliage de chrome en fusion, ou lors de la réduction des minerais de chrome, est souvent violette par transparence. On n'observe pas cette coloration violette dans la scorie des aciers qui contiennent du manganèse, quand elle ne renferme pas de chrome.

Acier chromé. — Le chrome, ajouté aux aciers, leur communique de remarquables propriétés. Leur limite d'élasticité s'élève, c'est-à-dire que ces aciers ne commencent à se déformer que sous des charges beaucoup plus fortes que l'acier sans chrome. La charge à la limite d'élasticité peut être presque doublée. La charge à la rupture est aussi considérablement accrue. La résistance au choc est également plus grande dans les aciers chromés.

Voici quelques expériences faites par M. Brüstlein dans l'usine Jacob Holtzer.

I. Un acier contenant : chrome, 0,022, carbone, 0,006, avait à la limite d'élasticité 45 à 50 kilogrammes de charge par millimètre carré de section, 70 à 75 kilogrammes de charge à la rupture, 18 à 20 pour 100 d'allongement et une striction, telle au point de rupture, que la section était moindre que le tiers de la section initiale.

La cassure était tout à nerf. La résistance au choc fut plus grande que celle présentée par un acier doux exempt de chrome.

Ce même acier chromé trempé à l'huile, quand il eut été chauffé au rouge-cerise clair, a pu soutenir, avant d'être rompu, une charge de 140 kilogrammes par millimètre carré ; la charge élastique se confondant, dans ce cas, avec la charge de rupture, l'allongement a été de 3 pour 100.

Après la trempe à l'huile, l'acier, recuit au rouge très obscur, a été rompu sous une charge de 110 à 120 kilogrammes par millimètre carré de section ; la charge élastique fut très voisine de la charge de rupture et la cassure tout à nerf.

II. Acier contenant : chrome, 0,012, carbone, 0,0034, a donné 35 à 40 kilogrammes de charge à limite d'élasticité, 60 kilogrammes à la rupture avec 21 pour 100 d'allongement. Trempé à l'huile, la rupture a eu lieu avec une charge de 100 kilogrammes et 7 pour 100 d'allongement. La cassure était toute à nerf.

III. Acier contenant : chrome, 0,040, carbone, 0,011, a donné avant la trempe 115 kilogrammes par millimètre carré de section, avec 7 1/2 pour 100 d'allongement. La limite d'élasticité fut insaisissable tant elle était rapprochée de la

rupture. Cassure toute à nerf. (Les essais à la traction ont été faits sur des éprouvettes cylindriques de 13mm,8 de diamètre, ayant une longueur de 100 millimètres entre les points de rupture.) Après la trempe à l'huile, cet acier a pris une telle dureté que les éprouvettes cassaient à la tête.

Des tôles en acier chromé, fabriquées dans l'usine Jacob Holtzer, ont résisté d'une manière remarquable à l'action des projectiles.

Des tôles dans lesquelles il entrait : chrome, 0,022, carbone, 0,006, dont l'épaisseur était de $0^{m},0035$, trempées à l'huile, ont reçu à la distance de 40 mètres une balle sortie d'un chassepot d'ordonnance : la plaque ne s'est infléchie que de 6 millimètres au point d'impart. Il est douteux, fait remarquer M. Brüstlein, qu'avec d'autres aciers on ait jamais obtenu un pareil résultat. Aucune de ces tôles chromées soumises aux essais n'a criqué ; ce sont celles qui avaient été trempées à l'huile sans recuit qui se sont le mieux comportées.

M. Boussingault joint ici des essais divers faits sur des échantillons d'acier au chrome, provenant de l'usine Jacob Holtzer, mais exécutés à la fonderie de Nevers par le capitaine Barbier, sous la direction du colonel Maillard en 1877.

Les essais ont porté :

1° Sur un canon de 90 millimètres du poids de 375 kilogrammes, trempé à l'huile au jaune et recuit au rouge. Ce canon a été pris dans un lingot de 1 500 à 1 600 kilogrammes. Deux barreaux cylindriques et un barreau carré ont été détachés de la troisième rondelle arrière et deux autres barreaux cylindriques de la troisième rondelle avant;

2° Sur une barre octogonale de 22 millimètres de diamètre de cercle et de 1 mètre de longueur. Les résultats sont consignés dans le tableau ci-après.

« On voit, d'après ce tableau, que la limite élastique et la résistance à la rupture des barreaux cylindriques, pris à l'arrière et à l'avant du canon, sont très élevées comparativement à celles demandées dans les cahiers des charges de la marine ; l'allongement après la rupture varie entre 12 et 15 pour 100; sauf le deuxième barreau avant, qui avait un défaut de peu d'importance, tous les autres en étaient exempts.

« L'égalité de limite élastique et de résistance à la rupture des barreaux avant et arrière indique un métal d'une homogénéité parfaite.

« Le barreau carré, soumis à l'épreuve du choc du boulet de 18 kilogrammes avec une hauteur de chute croissant de 5 en 5 centimètres, à partir de 1 mètre de hauteur, a donné une flèche de 25 millimètres à une hauteur de 3 mètres, sans se rompre ni sans toucher l'enclume.

La forme de ce barreau ne permettant pas de le redresser en le retournant sur les couteaux de l'enclume, on l'a redressé d'un seul coup sous le marteau-pilon du poids de 2 000 kilogrammes tombant de 1 mètre de hauteur. Après cette épreuve, il ne présentait ni crique ni autre défaut. Ce barreau, soumis de nouveau à la même épreuve du choc, ne s'est rompu qu'à une hauteur de $1^{m},55$.

La cassure était très nette et le métal ne présentait aucun défaut.

« La barre octogonale a été divisée en cinq parties égales. Pour en détacher la première partie, on a fait une entaille de 2 millimètres de profondeur avec une tranche, et l'on a essayé de casser la barre en la courbant sur une enclume avec un

DÉSIGNATION.		TEMPÉRATURE.	DIAMÈTRE Avant l'épreuve.	DIAMÈTRE Après l'épreuve.	CHARGE par millimètre carré correspondant à la limite d'élasticité.	CHARGE par millimètre carré qui a produit la rupture.	ALLONGEMENT Avant la rupture.	ALLONGEMENT Après la rupture.	RAPPORT des SECTIONS.	ÉPREUVES au CHOC.	OBSERVATIONS.
					kilog	kilog.					
Canon de 90 millimètres en acier au chrome..	Barreau cylindrique.	jaune	13,90	10,00	44,55	80,24	93,33	152,22	0,518	»	
	—	—	14,20	10,40	46,47	80,84	»	137,00	0,537	»	
Coulé au creuset. . . .	Barreau carré.	jaune								3m,00 flèche 25mm.	non cassé, non touché redressé au marteau pilon.
3e rondelle.										0mm.	
Arrière.										1m,55 flèche 75mm.	cassé.
3e rondelle avant. . . .	Barreau cylindrique.	jaune	14,00	10,70	47,88	83,27	»	126,66	0,585	»	
			14,20	13,20	46,47	81,25	»	83,33	0,865	»	petite soufflure.
Barre octogonale de 22 millimètres en acier doux au chrome coulé au creuset.	Barreau cylindrique.	non trempé	14,15	10,00	60,12	76,42	58,20	150,00	0,500	»	
		jaune	14,15	14,00	»	134,50	21,20	12,00	0,980	»	rupture au collet droit.
		cerise clair	14,15	13,70	•	142,66	30,00	20,00	0,938	»	
		cerise	14,15	8,60	43,81	73,37	101,50	140,00	0,370	»	
		sombre	14,15	8,60	38,72	70,51	80,90	172,00	0,370	»	

marteau de forgeron du poids de 5 kilogrammes. La barre s'est ployée sans se rompre et sans présenter aucune crique à l'entaille.

« On l'a ensuite portée dans un gros étau de forge en la disposant de manière que l'entaille fût placée à 2 millimètres au-dessus des mâchoires, et l'on a frappé sur l'extrémité de la barre. Au vingtième coup de marteau la barre s'est rompue. La courbure était de 60 degrés environ.

« La cassure indiquait un métal nerveux et très résistant.

« On a pu en tirer cinq barreaux cylindriques qui ont été trempés à des températures différentes et soumis à la traction.

« Le premier barreau non trempé a donné 60 kilogrammes de limite élastique, 76 de résistance à la charge de rupture, et 15 pour 100 d'allongement; on a remarqué que cet allongement ne s'est produit que sous les dernières charges.

« Le deuxième et le troisième trempés : l'un au jaune, l'autre au cerise clair, ont donné des charges de 134 à 142 kilogrammes et un allongement très faible.

« Cet acier est susceptible d'acquérir, par la trempe à une haute température, une résistance qu'aucun acier n'a encore atteinte jusqu'à ce jour.

« La limite élastique n'a pu être déterminée ni par l'observation du manomètre, ni au moyen des courbes des allongements en fonction des charges.

« Le quatrième et le cinquième, trempés au rouge cerise et au rouge sombre, ont donné des résultats analogues à ceux des bons aciers à canon.

« Les cassures des cinq barreaux ont été très nettes et n'ont présenté aucun défaut.

« En résumé, l'acier chromé coulé au creuset, trempé au jaune et recuit, du canon de 90 millimètres étant très homogène, possédant une résistance considérable au choc et les autres qualités des meilleurs aciers à canons, pourrait être employé à la fabrication des canons de la marine si son prix de revient n'est pas trop élevé, et si l'on peut obtenir le même degré d'homogénéité, en opérant sur de grandes masses.

« L'acier de la barre octogonale, grâce à sa souplesse, comparable à celle du fer doux, et à sa limite d'élasticité très élevée lorsqu'il est employé non trempé, à sa grande résistance lorsqu'il est trempé au rouge cerise clair, peut fournir une excellente matière pour la fabrication des projectiles de rupture et peut-être pour celles des plaques de blindage. »

Deux autres échantillons d'aciers chromés, fabriqués à Unieux, ont été essayés à la fonderie de Nevers : l'acier était forgé en barreaux de 14 millimètres de diamètre.

	N° 1	N° 2
Charge à la limite d'élasticité.	74,41 kg.	68,69 kg.
Charge à la rupture.	120,56	124,90
Allongement pour 100 après rupture.	5,4	7,5

Au tour, à l'ajustage, à teneur égale en carbone, les aciers chromés sont plus durs à travailler que les aciers sans chrome.

Avec 0,020 à 0,040 et 0,012 à 0,014 de carbone, un acier, alors même qu'il a été recuit, est d'une telle dureté, qu'il est presque impossible d'y percer un trou avec une mèche en acier à outil ordinaire. Ces aciers, avant la trempe, sont assez tenaces

pour qu'il devienne difficile d'en briser une barre en tronçons, les tranches d'acier trempé avec lesquelles on veut l'entailler refoulent. On a fabriqué, avec ces aciers non trempés, des lames de couteaux de bon usage. Par la trempe, la dureté devient excessive, aussi les lames sont-elles sujettes à s'ébrécher, à casser.

M. Brüstlein a recueilli dans l'usine Jacob Holtzer des observations intéressantes sur la trempe des aciers chromés.

Trempés au rouge-cerise, à l'eau, ils acquièrent un grain d'une finesse extraordinaire. Quand ces aciers ont une forte teneur en chrome et en carbone, on ne voit réellement plus de grain, la cassure est comme vitreuse.

Avec une teneur de 0,020 à 0,040 de chrome et de 0,009 à 0,012 de carbone, ils prennent le même grain que par la trempe à l'huile ; en les chauffant un peu plus qu'on ne le fait pour la trempe à l'eau, ces aciers deviennent, après la trempe à l'huile, assez durs pour rayer le verre.

Si, pour les tremper, on chauffe ces aciers au-delà du point développant la cassure vitreuse, ils acquièrent un grain très fin analogue à celui de la porcelaine. Si, avant de les tremper, on les porte à une température encore plus élevée, l'acier donne des outils qui s'ébrèchent. Enfin, si l'on maintient l'acier chromé pendant quelque temps au feu jaune oxydant, la cassure présente des facettes blanches très brillantes, de près d'un demi-millimètre carré de surface ; l'acier n'a plus de corps, il est brûlé.

Les aciers chromés présentent cette particularité de ne pas décaper par la trempe à l'eau ; l'oxyde, formé pendant la chauffe, reste adhérent, de sorte que, pour les faire recuire (en termes d'atelier revenir), on est obligé de les décaper à la lime ou sur un grès pour juger la teinte du recuit.

Des essais faits à l'usine Jacob Holtzer montrent, ainsi qu'on l'a déjà dit, que le chrome ne saurait remplacer le carbone dans l'acier ; en d'autres termes, qu'un acier chromé est nécessairement carburé ; mais il a été reconnu cependant que le chrome communique une certaine dureté au fer, sans lui donner sa propriété d'acquérir de l'élasticité par la trempe.

L'acier, en général, est, par lui-même, cristallin et le chrome qu'on y ajoute a pour effet de rendre les cristaux plus fins qu'ils ne le sont dans un acier ordinaire de même teneur en carbone.

Selon M. Brüstlein, ce serait principalement à la ténuité de leur grain, que les aciers chromés devraient une tenacité qui se maintient dans toutes les phases des opérations auxquelles on les soumet. Cette particularité se manifeste aussi dans la cémentation : les aciers fondus ordinaires, cémentés dans les fours, acquièrent de larges facettes, tandis que les aciers chromés fondus et cémentés n'en ont que de petites.

Si les aciers chromés sont doués de qualités qui les feront apprécier pour de nombreux usages, et l'on doit citer celle de se laisser ployer et de supporter les chocs mieux qu'un acier doux non chromé, tout en ayant des résistances à la traction aussi élevées que les aciers durs, il faut avouer cependant que leur fabrication présente d'assez grandes difficultés. On se bornera à les indiquer sommairement.

L'introduction du chrome dans l'acier force de recourir à une température très élevée pour opérer la fusion, et, durant le coulage, aussitôt que par le refroidissement la matière fondue passe du blanc vif au blanc jaunâtre, elle prend une consis-

tance pâteuse, en un mot, l'acier chromé se fige avec une rapidité incomparablement plus grande que les autres aciers. En outre, et c'est là un grave inconvénient pour le métal chromé, c'est que par l'action de l'air, il s'oxyde et se recouvre d'une pellicule renfermant du sesquioxyde de chrome, substance des plus réfractaires, non scorifiable, de sorte qu'il est à peu près impossible qu'il n'en reste pas d'interposé dans l'acier. M. Brüstlein fait remarquer que cette circonstance, jointe à un retrait considérable, crée des difficultés que ne présentent pas les aciers ordinaires, difficultés qui augmentent encore avec les dimensions des lingots à couler. A cause de cette formation du sesquioxyde de chrome, il est probable qu'on ne pourra pas songer à traiter des fontes chromées comme les fontes ordinaires au four à puddler : la loupe ne se souderait pas à cause du sesquioxyde de chrome très adhérent au métal et qui reste interposé. Enfin, si les aciers chromés peu carburés, alors même qu'il y entre 2 pour 100 de chrome, s'étirent et se forgent bien aux températures auxquelles on étire et on forge les aciers doux, il arrive qu'à mesure qu'augmente la proportion de carbone et de chrome, le chauffage et le travail à la forge exigent plus de ménagements, parce que cet acier prend alors facilement l'état cristallin caractérisant l'acier surchauffé.

Dans une grande masse d'alliage de fer et de chrome, il se manifeste, lors du refroidissement, une sorte de départ, indiqué par l'apparition d'aiguilles plus ou moins développées. En fait, l'alliage, bien avant d'être refroidi, n'a plus l'homogénéité de constitution qu'il avait alors qu'il était en fusion. Les cristaux formés sont d'autant plus développés que la masse fondue contient moins de chrome ; tout au contraire, dans les alliages riches en chrome, les cristaux, étant comme gênés dans leur développement, sont en très petites aiguilles donnant au métal un aspect éminemment cristallin.

M. Brüstlein a assisté à une formation instantanée des aiguilles dont il vient d'être question. Du ferrochrome en fusion étant tombé par mégarde, à côté de la lingotière, sur une plaque de fonte, se consolida aussitôt en un amas d'aiguilles tellement ténues qu'elles ressemblaient à une touffe de cheveux.

Tels sont les faits les plus saillants du mémoire de M. Boussingault sur l'acier chromé. Ce savant a prouvé en outre, par ses recherches, que le chrome ne communique pas au fer les propriétés de l'acier, et il a donné, pour analyser les fontes chromées, une méthode d'analyse qui est un modèle de précision et d'exactitude.

Nous devons ajouter, à propos des remarques de M. Brüstlein sur l'alliage cristallisé de chrome et de fer, que M. Fremy en avait déjà indiqué l'existence à propos de sa préparation du chrome cristallisé [*Comptes rendus* de l'Académie des sciences, t. XLIV, p. 632, 1857].

En résumé, le chrome communique à l'acier une structure homogène, un grain très fin, une cassure extraordinairement lisse après trempé et une remarquable ténacité.

AMALGAME DE CHROME

Cet amalgame a été obtenu par M. Vincent, en faisant réagir l'amalgame de sodium sur une solution de sesquichlorure de chrome [C. W. Vincent. *Philosophical*

Magazine, t. XXIV, p. 528]. On obtient un amalgame plus riche en chrome, en remplaçant le sesquichlorure de chrome par une solution de protochlorure, et surtout de protoiodure de chrome [H. Moissan]. Pour être certain qu'il ne reste pas de sodium dans le produit obtenu, on maintient l'amalgame, pendant une heure environ, dans l'eau bouillante en agitant de loin en loin.

Cet amalgame est liquide; moins fluide que le mercure, il se recouvre à l'air d'une couche noire d'oxyde. Il se décompose lentement en présence de l'air sec, plus rapidement en présence de l'eau.

Chauffé à une température supérieure à 350 degrés dans un courant d'hydrogène, il laisse comme résidu du chrome métallique.

COMBINAISONS DU CHROME AVEC L'OXYGÈNE, LE SOUFRE ET LE SÉLÉNIUM

OXYDES DE CHROME

Le chrome fournit avec l'oxygène les composés suivants :

Protoxyde de chrome	CrO
Oxyde salin	Cr^3O^4
Sesquioxyde	Cr^2O^3
Bioxyde	CrO^2
Acide chromique	CrO^3.

PROTOXYDE DE CHROME

Le protoxyde de chrome n'a pas encore été isolé. Lorsqu'on cherche à décomposer une solution de protochlorure de chrome par la potasse, il se dégage de l'oxygène et l'oxyde qui se forme a pour formule Cr^3O^4HO. L'oxydation du chrome porphyrisé dans un mélange maintenu à haute température d'hydrogène et d'une petite quantité de vapeur, fournit le sesquioxyde de chrome Cr^2O^3.

Bien que ce protoxyde n'ait pas encore été obtenu, on connaît maintenant un assez grand nombre de ses combinaisons salines. Nous exposerons leurs propriétés, à la suite des combinaisons binaires du chrome.

OXYDE MAGNÉTIQUE DE CHROME ANHYDRE

Neger ayant préparé l'oxyde de chrome cristallisé par la calcination de l'acide chlorochromique, et ayant détaché les couches cristallines des parois du tube à l'aide d'un couteau accidentellement aimanté, a observé que certaines parties de cet oxyde étaient magnétiques.

Wœhler a obtenu ce composé en détruisant l'acide chlorochromique par la chaleur à la température du rouge sombre; vers 1 000 degrés, il ne se forme que du sesquioxyde bien cristallisé mais non magnétique.

L'oxyde de chrome magnétique, obtenu par ce procédé, forme des croûtes non cristallines d'un noir mat. Il fournit une poussière noire, mais lorsqu'il est en couche mince, il est translucide et brun. Dans les mêmes conditions, le sesquioxyde de chrome est vert.

Cet oxyde magnétique est vivement attiré par l'aimant. Calciné à l'air, il devient verdâtre sans incandescence, et il perd alors 3,5 pour 100 de son poids. Il résulte de cette analyse que l'oxyde de chrome magnétique, obtenu dans ces conditions, ne correspond pas au composé Cr^3O^4 à l'état de pureté ainsi que le fait remarquer Wœhler [*Nachrichten von der G. A. Universität und der Königlichen Gesellschaft der Wissenschaften zu Gottingen*, juillet 1859].

Enfin, nous devons ajouter que Bunsen a obtenu par voie électrolytique des poudres noires, insolubles dans les acides, dont la composition oscillait entre les formules



$$2(CrO),Cr^2O^3 \text{ et } 3(CrO),Cr^2O^3$$

[Bunsen. *Pogg. Ann.*, t. XCI, p. 619].

OXYDE MAGNÉTIQUE DE CHROME HYDRATÉ (Cr^3O^4,HO)

Lorsque l'on fait réagir à l'abri de l'air une solution bleue de protochlorure de chrome sur une solution de potasse, on voit apparaître un précipité brun foncé qui prend, peu de temps après, une teinte rougeâtre semblable à celle de l'hydrate de peroxyde de fer. Le précipité qui se produit d'abord, consiste sans doute en protoxyde de chrome hydraté correspondant au protochlorure. Mais cet oxyde, plus instable encore que le protochlorure, décompose l'eau à la température ordinaire, dégage de l'hydrogène, et donne naissance à un oxyde intermédiaire entre le protoxyde et le sesquioxyde.

Si l'on introduit, en effet, dans une cloche remplie de mercure, une dissolution de protochlorure de chrome, puis une dissolution de potasse, l'oxyde brun se produit et l'hydrogène de l'eau décomposée se réunit au sommet de la cloche. L'action décomposante de l'eau n'est complète qu'à 100 degrés. On lave ensuite plusieurs fois à l'eau bouillante et l'on dessèche dans le vide. On obtient, dans ces conditions, une poudre de couleur marron, peu attaquable par les acides. Chauffée, elle perd d'abord de l'eau; à une température plus élevée, elle entre subitement en incandescence et se transforme en sesquioxyde de chrome.

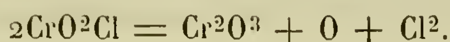
Cet oxyde magnétique de chrome hydraté a été découvert par M. Peligot. Ce savant en a établi la composition d'après laquelle sa formule est Cr^3O^4,HO [Peligot. *Ann. de ch. et de ph.*, t. XII (3), p. 539, 1844].

Calciné dans une atmosphère d'hydrogène, ce composé se transforme en sesquioxyde par suite de la décomposition de son eau d'hydratation.

SESQUIOXYDE DE CHROME ANHYDRE (Cr^2O^3)

Préparation. — On peut obtenir ce composé anhydre à l'état cristallisé :

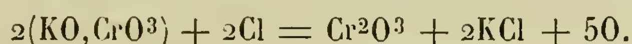
1° En faisant passer des vapeurs d'acide chlorochromique dans un tube de porcelaine fortement chauffé [Wœhler].



$$2CrO^2Cl = Cr^2O^3 + O + Cl^2.$$

L'acide chlorochromique est placé dans une cornue à long col, communiquant avec un tube de porcelaine entouré d'un bon feu de coke. On distille lentement l'oxychlorure de chrome. Sa vapeur arrive dans la partie le plus chaude de l'appareil, se décompose, en fournissant du sesquioxyde de chrome et un mélange gazeux de chlore et d'hydrogène qui est conduit hors du laboratoire. Lorsque tout l'oxychlorure est distillé, on laisse refroidir l'appareil et l'on trouve l'intérieur du tube tapissé d'une couche noire, formée de cristaux dont les pointes sont saillantes, et parmi lesquels on en rencontre quelques-uns doués d'une grande régularité. Ces derniers sont d'autant plus nombreux que l'opération a été plus lente. Ces cristaux ont une couleur d'un vert foncé tirant sur le noir. Ils sont très brillants, sont aussi durs que le corindon avec lequel ils sont isomorphes et rayent le verre comme le diamant. Leur densité est 5,21. Ils laissent sur la porcelaine une trace verte.

2° M. Fremy a obtenu le sesquioxyde de chrome cristallisé en faisant passer un courant de chlore sur du chromate neutre de potasse chauffé au rouge.



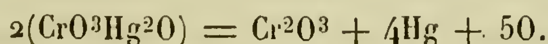
$$2(KO,CrO^3) + 2Cl = Cr^2O^3 + 2KCl + 5O.$$

Cette opération est plus simple que celle de Wœhler, car elle ne nécessite pas la préparation préalable de l'oxychlorure de chrome. Le chromate de potasse est livré par le commerce dans un grand état de pureté.

L'opération se fait, soit dans une cornue en terre tubulée portée au rouge et contenant le chromate neutre de potasse, soit dans un tube de porcelaine. Le sesquioxyde de chrome cristallise sous l'influence du chlorure alcalin qui se produit dans la réaction. Si la température n'est pas très élevée, on obtient de larges lames transparentes, à reflets verdâtres ; mais si la chaleur est plus grande, on obtient des cristaux de couleur foncée et aussi durs que ceux préparés par le procédé de Wœhler [Fremy. *Ann. de ch. et de ph.* (3), t. XII, p. 458, 1844].

On peut préparer le sesquioxyde de chrome amorphe par un grand nombre de procédés.

1° Si l'on calcine par exemple le chromate mercureux, l'oxygène et la vapeur de mercure se dégagent, et il reste dans le creuset une poudre verte d'une belle nuance qui est de l'oxyde de chrome pur.



$$2(CrO^3Hg^2O) = Cr^2O^3 + 4Hg + 5O.$$

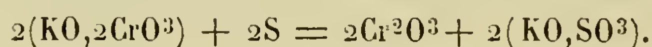
2° On peut aussi obtenir cet oxyde par le grillage des chlorures ou des sulfures

de chrome. Le sesquiséléniure de chrome fournit, par sa calcination à l'air, un sesquioxyde de chrome d'une très belle couleur verte.

3° L'oxyde que l'on emploie dans la peinture sur porcelaine se prépare en chauffant fortement un mélange intime de 4 parties de bichromate de potasse, et de 1 partie d'amidon. L'acide chromique brûle l'amidon, et il se forme de l'acide carbonique qui s'unit à la potasse; on obtient finalement un mélange de sesquioxyde de chrome et de carbonate de potasse. On reprend la masse par l'eau pour dissoudre le carbonate, et l'on calcine à nouveau pour détruire les traces de charbon qui n'ont pas été brûlées par l'acide chromique. L'oxyde ainsi préparé a une belle couleur verte.

4° Si l'on n'a besoin que d'une petite quantité de sesquioxyde de chrome, on peut mélanger 3 parties de chromate de potasse avec 2 parties de sel ammoniac, le tout en solution aqueuse. On évapore à sec dans une capsule de platine, et l'on calcine ensuite dans un creuset couvert. L'acide chromique est réduit à l'état d'oxyde par l'hydrogène de l'ammoniaque, de sorte qu'il se produit un dégagement abondant de gaz azote et de vapeur d'eau. Le résidu est un mélange de sesquioxyde de chrome et de chlorure de potassium. On sépare ce dernier corps par des lavages à l'eau.

5° Enfin on peut calciner un mélange de 2 parties de bichromate de potasse et d'une partie de soufre [Lassaigne].



$$2(KO,2CrO^3) + 2S = 2Cr^2O^3 + 2(KO,SO^3).$$

Le produit de la réaction est un mélange de sesquioxyde de chrome et de sulfate de potasse. On lave plusieurs fois à l'eau bouillante et l'on calcine à nouveau le produit. Malgré ces soins, le sesquioxyde de chrome ainsi préparé est loin d'être pur. Il renferme toujours du sulfate et du sulfure de potassium.

Propriétés. — Le sesquioxyde de chrome, obtenu par un des procédés décrits ci-dessus, est doué d'une couleur verte dont la nuance varie suivant le mode de préparation. Il est insoluble dans l'eau et dans les acides, indécomposable par la chaleur et irréductible par l'hydrogène.

Le sesquioxyde de chrome peut entrer en fusion à la température fournie par un bon feu de forge. On obtient alors une masse noire d'une grande dureté, rayant l'acier trempé et le quartz. Cet oxyde fondu s'obtient en masses assez considérables pour recevoir quelques applications industrielles [Fremy. *Comptes rendus* de l'Académie des sciences, t. XLIV, p. 632].

Le soufre et le sélénium ne l'attaquent pas au rouge sombre ; il en est de même du chlore, du brome et de l'iode ; à 440 degrés, l'hydrogène sulfuré n'a pas d'action sur lui.

On peut cependant décomposer le sesquioxyde de chrome assez facilement en le chauffant au rouge avec un nitrate alcalin ou en le maintenant dans de l'acide nitrique chaud à la surface duquel on projette un peu de chlorate de potasse.

Lorsqu'on calcine dans un creuset d'argent de la potasse et de l'oxyde de chrome, celui-ci absorbe immédiatement l'oxygène de l'air et se transforme en chromate.

Chauffé avec du charbon à très haute température, le sesquioxyde de chrome est réduit et fournit une fonte de chrome ainsi que nous l'avons vu plus haut. Enfin le

sulfure de carbone au rouge blanc transforme le sesquioxyde de chrome en sesquisulfure.

Modifications allotropiques du sesquioxyde de chrome anhydre. — On sait, depuis longtemps, que les propriétés physiques et chimiques de certains oxydes se modifient par une simple élévation de température. Dans une de ses brillantes leçons sur la philosophie chimique, M. Dumas, réunissant tous les faits similaires, rappelait ce phénomène en disant : « Lorsque l'on chauffe à un certain degré l'acide antimonieux, le peroxyde de fer, l'oxyde de chrome et plusieurs autres, ils se contractent, prennent souvent une couleur plus foncée et acquièrent la propriété d'être bien plus difficilement attaquables par les acides. En même temps, leur température s'élève tout à coup et ils deviennent incandescents. »

Ces oxydes, différents de propriétés, bien que de composition constante, auxquels Berzélius a donné le nom de modifications allotropiques, et que M. Chevreul a appelés des oxydes cuits, ont été le sujet de bien des recherches. Nous n'avons à nous occuper dans cet article que des phénomènes qui concernent le sesquioxyde de chrome.

Si l'on prend le sesquioxyde de chrome hydraté, préparé ainsi que nous l'indiquons plus loin, et qu'on le dessèche à une température voisine de 500 degrés, on obtient une poudre d'un vert foncé, ne renfermant plus d'eau, qui est du sesquioxyde de chrome anhydre. Cet oxyde est attaqué à une douce chaleur par les acides. Vient-on à porter un poids donné de ce sesquioxyde de chrome à une température un peu supérieure à celle du rouge sombre, tout à coup il devient incandescent, semble brûler, mais après ce phénomène, son poids est identique; il n'a fixé aucune substance. La chaleur latente qu'il contenait s'est ajoutée en se dégageant à celle qu'il recevait du foyer. Il a pris alors une température supérieure à celle du milieu dans lequel il se trouvait, de là son incandescence.

Si nous considérons l'oxyde ainsi modifié, nous voyons que sa couleur est d'un beau vert, qu'il est insoluble dans les acides, en un mot qu'il a toutes les propriétés de l'oxyde de chrome obtenu à haute température [Berzélius. *Expériences pour déterminer la composition de plusieurs combinaisons inorganiques qui servent de base aux calculs relatifs à la théorie des proportions chimiques. Ann. de ch. et de ph.* (2), t. XVII, p. 12, 1821].

A propos de ces variétés allotropiques, nous citerons l'expérience suivante. Si l'on place dans un tube de verre traversé par un courant d'hydrogène pur l'hydrate de sesquioxyde obtenu en traitant l'acide chromique par l'alcool, on voit, vers 200 degrés, la matière changer d'aspect, de verte devenir grise. L'eau d'hydratation a été chassée mais l'oxyde ne se réduit pas. Seulement ce sesquioxyde, ainsi obtenu, n'est stable pour cette température que dans une atmosphère d'hydrogène. Si l'on le projette dans l'air, il donne de magnifiques étincelles et se transforme en une poudre verte. C'est là une combustion factice qui n'est due qu'à la chaleur emmagasinée dans le corps. Son poids en effet n'a pas changé, il n'y a pas eu fixation d'oxygène.

Si au lieu de projeter ce corps à 200 degrés dans l'air, on le conserve dans l'hydrogène et qu'on élève la température, le même phénomène se produit.

Une certaine quantité de chaleur est mise en liberté, l'oxyde devient incandescent et prend la belle couleur verte du sesquioxyde calciné.

Nous aurions passé sous silence cette expérience que nous n'avons pas rapportée dans nos recherches sur les oxydes de chrome, si nous n'avions trouvé le même fait consigné par Henri Rose dans la deuxième édition de son traité d'analyse.

Ainsi, de l'oxyde de chrome déshydraté à 250 degrés dans un courant d'hydrogène resterait stable dans ce gaz, et se transformerait en sa variété allotropique aussitôt qu'il aurait le contact de l'air.

Nous pensons que ce phénomène tient à ce que le sesquioxyde de chrome hydraté renferme toujours du sulfate de chrome. Soit que cet oxyde ait été préparé en partant de l'acide chromique ordinaire, de l'alun de chrome, ou du sulfate de chrome qui est le sel de sesquioxyde qui s'obtient le plus facilement par la méthode de Traube. Si le sesquioxyde renferme du sulfate, il se formera, dans la réduction par l'hydrogène, un sulfure de chrome qui est pyrophorique et qui, à 200 degrés, en présence de l'air, dégagera assez de chaleur pour amener la transformation complète du sesquioxyde en sa variété stable et insoluble dans les acides.

L'insolubilité dans les acides n'est pas la seule réaction qui différencie les deux variétés allotropiques de sesquioxyde de chrome anhydre. Tandis que le sesquioxyde calciné n'est attaqué à 440 degrés ni par l'oxygène, ni par l'hydrogène sulfuré, ni par le chlore, il en est tout autrement pour l'oxyde non calciné.

Ce dernier sesquioxyde chauffé à 440 degrés, dans un courant d'oxygène sec ou humide, augmente de poids et donne un corps d'un gris noir dont la composition se rapproche de la formule CrO^2. Ce composé a pour propriété caractéristique de dégager du chlore, soit avec l'acide chlorhydrique, soit avec un mélange de chlorure de sodium et d'acide sulfurique. Ce caractère le rapproche du bioxyde de manganèse MnO^2 [H. Moissan].

Le sesquioxyde non calciné fournit, dans un courant d'hydrogène sulfuré maintenu à 440 degrés, une poudre amorphe d'un noir marron dont la composition répond à la formule Cr^2S^3 [H. Moissan].

Enfin ce sesquioxyde est attaqué à 440 degrés par le chlore. Nous devons ici envisager deux réactions différentes, suivant que le chlore est sec ou humide.

Si nous faisons passer un courant de chlore absolument sec sur l'oxyde bien desséché, maintenu à 440 degrés, le sesquioxyde est partiellement transformé en sesquichlorure. La transformation n'est complète que si l'on enlève, par des lavages à l'eau additionnée de protochlorure, le sesquichlorure qui s'est formé et qui, en recouvrant l'oxyde, rend beaucoup plus lente une attaque ultérieure.

Si, au lieu d'employer du chlore sec, on fait agir à 440 degrés un courant de chlore saturé de vapeur d'eau à une température de 8 ou 10 degrés, il se forme d'abondantes vapeurs rouges d'acide chlorochromique. Une assez grande quantité de chrome est ainsi entraînée à l'état de combinaison volatile. La poudre marron, résidu de cette opération, lavée, séchée avec soin et placée dans les mêmes conditions, fournit de nouveau de l'acide chlorochromique. En faisant barboter le chlore dans de l'eau portée à la température de 20 degrés, on n'obtient qu'une très petite quantité d'oxychlorure CrO^2Cl, bien que le sesquioxyde soit encore attaqué.

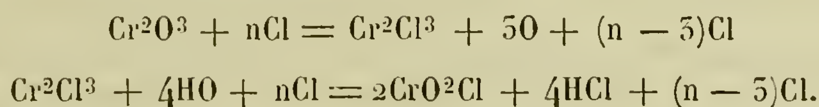
Si l'on fait agir ce même courant de chlore, saturé d'eau à 10 degrés, sur du ses-

quichlorure de chrome maintenu à 440 degrés, il se forme encore de l'acide chlorochromique. Au contraire, un gaz inerte comme l'acide carbonique saturé de vapeur d'eau à 10 degrés, passant sur du sesquichlorure de chrome à 440 degrés, ne produit pas de vapeurs rouges.

Ces expériences nous expliquent l'action du chlore humide sur l'oxyde de chrome non calciné.

Sous l'action du chlore sec, le sesquioxyde se transforme en sesquichlorure, mais s'il se trouve alors à 440 degrés une certaine quantité de vapeur d'eau, cette eau sera décomposée, et il se produira de l'acide chlorhydrique et de l'acide chlorochromique.

Les deux phases de la réaction s'expliqueront donc par ces formules :



$$Cr^2O^3 + nCl = Cr^2Cl^3 + 3O + (n - 3)Cl$$

$$Cr^2Cl^3 + 4HO + nCl = 2CrO^2Cl + 4HCl + (n - 3)Cl.$$

L'oxygène nécessaire à la formation de l'oxychlorure de chrome provient de la décomposition de la vapeur d'eau par le chlore à 440 degrés. Et l'on comprend très bien que cette vapeur d'eau ne devra se trouver qu'en petite quantité en présence du sesquioxyde de chrome et de l'acide chlorochromique, un excès de cette vapeur détruisant l'oxychlorure formé [H. Moissan, *Comptes rendus* de l'Académie, 7 juin 1880].

Dans les mêmes conditions, le sesquioxyde de chrome calciné n'est en rien modifié. Il ne fournit pas trace d'acide chlorochromique. En résumé, les différences que présentent les deux sesquioxydes de chrome anhydres à 440 degrés en présence de l'oxygène, de l'hydrogène sulfuré et du chlore sont très caractéristiques. Le sesquioxyde de chrome sera donc, pour nous, le type de ces oxydes dont le changement de propriétés coïncide avec un dégagement de chaleur.

SESQUIOXYDE DE CHROME HYDRATÉ

Le sesquioxyde de chrome en se combinant à un même acide, l'acide sulfurique par exemple, peut fournir deux solutions salines dont les caractères sont différents, bien que le rapport entre l'acide sulfurique et l'oxyde soit constant. Si l'on a préparé une solution de sulfate de sesquioxyde de chrome à 100 degrés, cette solution est verte et incristallisable. Au contraire, l'obtient-on à la température ordinaire, elle est violette et peut fournir des cristaux par évaporation à froid, dans le vide.

Ce fait est général; aussi, à propos des composés de sesquioxyde de chrome, aurons-nous à donner les propriétés des sels verts et des sels violets.

Traitons la solution d'un sel vert par une petite quantité d'ammoniaque; nous obtiendrons un précipité d'un bleu verdâtre, soluble dans un excès de potasse ou de soude mais insoluble dans l'ammoniaque.

Au contraire, si nous précipitons, dans les mêmes conditions, la solution d'un sel violet, nous obtenons un hydrate d'un bleu violacé qui est soluble dans l'ammoniaque [Fremy].

Berzélius avait admis l'existence de deux hydrates isomériques de couleurs et de

propriétés différentes, dont l'un donnait naissance aux sels verts, l'autre aux sels violets. « Lorsqu'on précipite à froid un sel de la modification violette par la potasse ou la soude et qu'on redissout, après l'avoir lavé, ce précipité dans un acide, on obtient un sel de la modification violette. Si l'on précipite de même un sel de la modification verte et qu'on redissolve le précipité dans un acide, il se forme un nouveau sel appartenant à la modification verte. Il suit de là que la propriété en question appartient à l'oxyde précipité. Les solutions des sels violets, chauffées au-dessus de 65 degrés, passent à la modification verte, et l'oxyde, préparé au moyen des sels violets, étant bouilli un moment avec l'eau, donne également en se dissolvant des sels verts » [Berzélius. *Traité de chimie*, 2e édition française, t IV, p. 403].

Jusqu'ici, nous avons désigné sous le nom de sels violets tous les sels de chrome dont la couleur variait depuis le violet jusqu'au grenat. Ce fait qu'un sel de sesquioxyde peut avoir une couleur violacée plus ou moins rouge, avait amené Lœwel à admettre l'existence de quatre modifications isomériques d'oxyde de chrome hydraté : une verte, une bleu-violet, une rouge carmin pouvant donner des sels neutres de couleurs correspondantes, et enfin une quatrième verte formant des sels verts par son union avec 2 équivalents d'acides [Lœwel. *Journal de ph. et de ch.* (3), t. VII, p. 323, 401, 424].

D'après M. Lefort, ces différents hydrates seraient représentés par les formules suivantes :

$Cr^2O^3,5HO$	Hydrate vert soluble dans les alcalis
$Cr^2O^3,6HO$	Hydrate vert insoluble dans les alcalis
$Cr^2O^3,7HO$	Hydrate grisâtre provenant des sels violets
$Cr^2O^3,9HO$	Hydrate violet provenant des sels rouges.

Nous pensons que l'étude des oxydes hydratés deviendrait bien compliquée, si l'on regardait comme une modification isomérique, chaque hydrate dont les propriétés peuvent différer par un point particulier, de l'ensemble des caractères des autres hydrates du même oxyde. Depuis Berzélius, les chimistes ont peut-être été trop portés à établir ainsi de nonvelles variétés allotropiques. L'influence de la température, de la concentration d'un réactif, de la pureté même du produit obtenu, peut faire varier légérement les propriétés d'un oxyde sans qu'il soit besoin de le regarder comme un nouveau corps.

Les recherches de M. Fremy sur les hydrates de chrome ont justement démontré combien l'influence de la température ou du milieu peut faire varier les propriétés d'un même composé, et cependant M. Fremy n'admet, comme Berzélius, que deux variétés d'oxyde de chrome hydraté.

On obtient une de ces variétés en traitant la solution d'un sel vert par une base alcaline, et l'on prépare l'autre, en précipitant à froid un sel violet par l'ammoniaque.

Ce dernier hydrate, auquel M. Fremy a donné le nom de sesquioxyde métachromique, est caractérisé par sa solubilité dans l'acide acétique et par la propriété qu'il possède de former des sels ammoniaco-chromiques, lorsqu'on le met en contact avec l'ammoniaque et les dissolutions salines.

Des influences diverses et bien faibles en apparence modifient cet hydrate; ainsi l'action de l'eau bouillante, la présence de dissolutions saline concentrées,

le contact prolongé de l'eau froide, une dessiccation à l'air libre ou dans le vide maintenue pendant plusieurs jours, un frottement de quelques instants suffisent pour faire perdre à l'hydrate de sesquioxyde de chrome sa solubilité dans les réactifs qui d'abord le dissolvaient [Fremy].

D'après M. Fremy, cette modification de l'oxyde de chrome paraît être due à un changement isomérique et non à un phénomène de déshydratation.

L'oxyde de chrome hydraté peut se dissoudre dans les alcalis, mais la combinaison ainsi obtenue ne présente pas une composition constante. Si l'on porte une semblable solution à 100 degrés, l'oxyde de chrome, en présence d'un excès d'alcali, devient anhydre et se précipite complètement. Il en est de même si l'on essaye d'évaporer cette solution dans le vide. La décomposition est d'autant plus rapide que le liquide est plus alcalin.

Dans la préparation des hydrates de sesquioxyde de chrome, il faut éviter de laisser ces composés en présence d'un excès d'ammoniaque, parce qu'alors l'hydrate de sesquioxyde se combine avec les éléments de l'ammoniaque, forme une base ammoniaco-chromique qui se dissout dans un excès d'alcali et produit une liqueur violette. Cette chromamine, découverte par M. Fremy, forme un certain nombre de combinaisons intéressantes que nous décrirons à la suite des sels de sesquioxyde de chrome [Fremy. *Comptes rendus*, t. XLVII, p. 883].

Graham a obtenu un oxyde de chrome soluble en dyalisant une solution de sesquichlorure de chrome. Ce composé ne renfermait plus que 1,5 d'acide pour 98,5 de sesquioxyde. Ce liquide, de couleur verte, peut être chauffé ou étendu d'eau sans altération. Des traces de sel le coagulent rapidement et le précipité n'est plus redissout par l'eau, même avec l'aide de la chaleur [*Ann. de ch. et de ph.* (5), t. LXV, p. 184].

Emploi du sesquioxyde de chrome hydraté comme mordant. — Le sesquioxyde de chrome hydraté peut remplacer l'alumine dans la teinture et jouer le rôle de mordant.

Si nous plaçons de la laine dans une solution chaude d'un sel de sesquioxyde de chrome, ce dernier est complètement décoloré en quelques heures, et tout le chrome se fixe à l'état de sesquioxyde hydraté sur les fils de laine.

Après lavage, si l'on vient à placer la laine ainsi mordancée dans une solution bouillante de campêche virée légèrement par un acide, on obtient des noirs bleus d'un très bel aspect.

Cette application des sels de chrome à la teinture en noir avait été indiquée dès 1832 par Leykauf de Nuremberg. Ce n'est que dans ces dernières années qu'elle a pris un assez grand développement. Nous y reviendrons à propos des chromates de potasse et de leur emploi industriel, mais nous avons tenu à signaler ici cette action particulière de l'hydrate de sesquioxyde de chrome.

VERTS DE CHROME. VERT GUIGNET (Cr^2O^3, 2HO)

On emploie depuis longtemps comme couleur fine, un vert émeraude dont la composition se rapproche de la formule Cr^2O^3, 2HO. Cette couleur, parfaitement

stable et non vénéneuse, découverte par M. Pannetier, était préparée à l'aide d'un procédé tenu secret. Son prix était au début fort élevé, environ 120 francs le kilogramme.

En 1859 M. Guignet fit breveter un procédé pour la fabrication en grand d'un produit identique au vert Pannetier.

Pour fabriquer le vert Guignet, on chauffe au rouge sombre dans des fours de forme particulière, un mélange de 3 parties d'acide borique et de 1 partie de bichromate de potasse; la masse se boursoufle, dégage une grande quantité d'oxygène et devient d'un beau vert. Il s'est formé un borate double de sesquioxyde de chrome et de potasse que l'eau bouillante décompose en borate acide de potasse soluble et en oxyde de chrome hydraté insoluble Cr^2O^3, 2HO. Les eaux de lavage servent à régénérer l'acide borique dont la plus grande partie rentre dans la fabrication.

La présence de la potasse n'est pas nécessaire; car on obtient le même produit par l'action de l'acide borique sur l'acide chromique ou sur le sesquioxyde de chrome hydraté.

M. Shipton [*Rapport du Jury international de l'Exposition de Londres*, 1865, Classe II, Section A, p. 74] croyait que cet hydrate de chrome renfermait forcément une petite quantité d'acide borique. Les expériences de M. Scheurer-Kestner [*Bull. de la Société chimique*, 1865, 1er semestre, p. 25 et 805] et celles de M. Guignet ont démontré qu'on peut enlever au produit les dernières traces d'acide borique sans altérer la nuance.

Une ébullition prolongée avec de la soude ou de la potasse caustique, ou une solution d'acide tartrique enlève au vert Guignet tout le borate de potasse qu'il peut contenir.

D'après M. Guignet et d'après M. Salvétat [*Comptes rendus*, t. XLVIII, p. 295], la formule de cet oxyde est Cr^2O^3, 2HO. Les formules de M. Scheurer-Kestner s'accordent mieux avec la formule $2Cr^2O^3$, 3HO.

L'oxyde de chrome hydraté ainsi obtenu est complètement inaltérable à la lumière. Soumis à l'action de la chaleur, il noircit vers 200 degrés, dégage de l'eau, et laisse un résidu d'oxyde qui se change au rouge vif en sesquioxyde anhydre.

Les dissolutions alcalines ne l'altèrent pas, même par une ébullition prolongée. L'acide azotique est sans action sur lui; l'acide chlorhydrique le dissout lentement à l'ébullition; l'acide sulfurique concentré le transforme à chaud en sulfate de chrome insoluble.

L'industrie ayant pu fournir ce vert Guignet à 22 francs le kilogramme, les applications de ce produit ont pris un grand développement. L'industrie des toiles peintes en consomme une notable quantité; comme toutes les couleurs insolubles, on l'imprime à l'albumine sur les tissus de coton et on le fixe par le vaporisage. On l'emploie surtout pour les papiers de tenture et il sert également pour la peinture en bâtiments. En le mélangeant avec du jaune de chrome ou de l'acide picrique, on obtient des *verts nature* très employés pour les feuillages artificiels. Ces verts remplacent avec avantage le vert de Schweinfurt à l'arsenite de cuivre.

Enfin, on doit à M. Salvétat un vert turquoise qui, comme le précédent, est inaltérable à la lumière. Il est préparé en calcinant 40 parties d'alumine hydra-

tée, 20 parties d'oxyde de chrome et 30 parties de carbonate de cobalt. On lave et on broie avec soin le produit de l'opération.

COMBINAISONS DU SESQUIOXYDE DE CHROME AVEC LES PROTOXYDES

Ces composés, aujourd'hui assez nombreux et auxquels on donne parfois le nom de chromites, sont des corps analogues au fer chromé. Cette dernière substance peut en effet être considérée, ainsi que l'a démontré Vauquelin, comme résultant de la combinaison du protoxyde de fer avec le sesquioxyde de chrome. Elle aurait pour formule FeO, Cr^2O^3.

CHROMITE DE BARYUM (BaO, Cr^2O^3)

Poudre cristalline très dense, d'une couleur verte. On l'obtient en chauffant au rouge dans un creuset un mélange de bichromate de potasse et de chlorure de baryum. La masse obtenue est lessivée à l'eau bouillante, puis traitée par l'acide chlorhydrique. Ce procédé permet d'obtenir la plupart des chromites [Gerber. *Bull. de la Société chimique de Paris*, t. XXVII, p. 435].

CHROMITE DE CALCIUM (CaO, Cr^2O^3)

Poudre cristalline d'un vert olive presque noir, préparée par l'action du chlorure de calcium sur le bichromate de potasse [Gerber].

Pelouze avait obtenu par voie humide un chromite de calcium très instable, et dont la composition répond à la formule Cr^2O^3, 2CaO. Ce composé, chauffé au contact de l'air, se transforme facilement en chromate [*Ann. de ch. et de ph.* (3), t. XXXIII, p. 9].

CHROMITE DE MAGNÉSIUM (MgO, Cr^2O^3)

Ebelmen a obtenu ce chromite en chauffant pendant plusieurs jours, dans un four à porcelaine, un mélange d'acide borique, de sesquioxyde de chrome et d'oxyde de magnésium. L'acide borique s'évaporait lentement et le chromite se formait à l'état cristallin.

Si l'on porte au rouge un mélange de bichromate de potasse et de chlorure de magnésium, on obtient, après lixiviation, une poudre jaune amorphe, légère, répondant à la formule MgO, Cr^2O^3 [Gerber].

CHROMITE DE ZINC (ZnO, Cr^2O^3)

On peut le préparer par le procédé d'Ebelmen. Gerber a obtenu, en employant la double réaction déjà indiquée, une poudre d'un brun violacé, légèrement soluble dans l'acide sulfurique.

CHROMITE DE FER (FeO, Cr^2O^3)

Le chromite de fer, ou fer chromé, se rencontre dans la nature en masses noires très dures, présentant des parties cristallines brillantes, entourées d'une gangue de composition variable.

Ce chromite de fer est le seul minerai de chrome qui se présente en quantité assez abondante pour être employé dans la fabrication industrielle des chromates. Il a été rencontré tout d'abord dans le département du Var, auprès de Fréjus. Il se trouvait à l'état de rognons disséminés dans une serpentine. Depuis, on a reconnu sa présence dans les monts Ourals, en Sibérie, dans la Turquie d'Europe et aux États-Unis. Les principaux gisements sont ceux de Baltimore, des îles Shetland et de Chetterwutz aux États-Unis.

Les analyses suivantes démontrent combien peut varier la composition du fer chromé.

	Baltimore (Thomson)	Iles Shetland (Thomson)	Saint-Dominique (Berthier)
Oxyde de chrome	59,95	56	36
Oxyde de fer	30,44	31	37
Alumine	12,22	13	21,5
Silice	—	—	5

Vauquelin a reproduit ce composé à l'état amorphe de la façon suivante : il précipitait par un alcali un mélange à équivalents égaux de sel de sesquioxyde de chrome et de sel de protoxyde de fer. La partie insoluble filtrée était ensuite desséchée, puis fortement calcinée. On obtenait dans ces conditions une matière analogue au fer chromé.

Ebelmen, en chauffant un mélange d'acide borique, de protoxyde de fer et de sesquioxyde de chrome dans un four à porcelaine, obtint le fer chromé cristallisé, tel qu'on le rencontre dans la nature [*Ann. de ch. et de ph.* (3), t. XXXIII, p. 45].

On peut encore obtenir le chromite de fer en calcinant un mélange de bichromate de potasse et de protochlorure de fer. Après lavage de la masse à l'eau bouillante, on obtient une poudre noire au milieu de laquelle se distinguent un grand nombre de cristaux brillants [Gerber].

CHROMITE DE CUIVRE (CuO, Cr^2O^3)

Poudre noire, cristalline, inattaquable par l'acide chlorhydrique concentré. On peut l'obtenir en calcinant un mélange de chlorure de cuivre et de bichromate de potasse [Gerber]; mais il est plus facile de décomposer au rouge le chromate de cuivre.

BIOXYDE DE CHROME ANHYDRE

Préparation. — Le bioxyde de chrome anhydre se produit lorsqu'on chauffe à 440 degrés l'hydrate de sesquioxyde de chrome dans un courant d'oxygène.

On peut encore l'obtenir en chauffant au rouge sombre, en présence de l'air, l'hydrate de sesquioxyde qui perd d'abord de l'eau, absorbe ensuite de l'oxygène et prend une couleur brune.

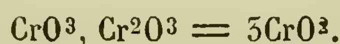
On obtient aussi cet oxyde en projetant de l'azotate de sesquioxyde de chrome dans un bain de nitrate de potasse maintenu à 400 degrés. On laisse refroidir, on reprend le tout par l'eau ; le bioxyde insoluble reste sur le filtre.

Propriétés. — Le bioxyde de chrome ainsi préparé est une poudre amorphe de couleur foncée, insoluble dans l'eau.

Si l'on chauffe ce composé jusqu'au rouge, il abandonne de l'oxygène et se transforme en sesquioxyde vert anhydre; il se produit en même temps un phénomène d'incandescence.

Lorsque l'on chauffe un mélange de bioxyde de chrome, de chlorure de sodium et d'acide sulfurique, on obtient un dégagement de chlore. Il en est de même si l'on traite le bioxyde de chrome par l'acide chlorhydrique. Dans cette dernière réaction, il reste comme résidu une solution de sesquichlorure de chrome.

Une solution de potasse ne modifie pas le bioxyde de chrome. Cet oxyde chauffé à l'abri de l'air avec de la potasse caustique, fournit un mélange de chromate de potasse et de sesquioxyde de chrome. L'oxyde de chrome de formule CrO^2 peut être regardé comme un chromate de chrome.



$$CrO^3, Cr^2O^3 = 3CrO^2.$$

Mais nous pensons que le composé préparé ainsi qu'il a été dit précédemment, qui ne se décompose pas en présence de l'eau, et qui dégage du chlore lorsqu'on le traite par l'acide chlorhydrique, est bien un véritable bioxyde analogue aux composés MnO^2 ou BaO^2.

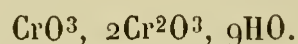
Bioxyde de chrome hydraté. — Les combinaisons que l'on obtient par les préparations suivantes peuvent être regardées comme des hydrates de bioxyde de chrome ou comme des chromates de sesquioxyde de chrome. La différence qui existe entre ces différents composés n'est pas nettement établie; ce sujet exigerait de nouvelles recherches.

On peut obtenir le bioxyde de chrome hydraté : 1° Par l'action de l'acide chromique sur l'hydrate de sesquioxyde de chrome [Kopp];

2° En traitant le sesquioxyde de chrome hydraté par l'hypochlorite de chaux [H. Schiff. *Ann. der Ph. und Ch.*, t. CXX, p. 207];

3° En faisant réagir l'acide azotique sur une solution aqueuse de bichromate de potasse [Schweitzer]. On obtient ainsi un hydrate rouge brun, perdant son eau à 250 degrés et se transformant à cette température en une poudre noire.

4° Par l'action de l'hyposulfite de soude sur une solution de bichromate de potasse maintenue à la température ordinaire [Popp. *Ann. der Ph. und Ch.*, t. CLVI, p. 90]. D'après cet auteur, si l'on fait cette préparation à une température voisine de 100 degrés, on obtient une poudre volumineuse d'un jaune brun foncé, soluble dans les acides minéraux et difficilement attaquable par l'acide acétique. Popp. assigne à ce composé la formule



$$CrO^3, 2Cr^2O^3, 9HO.$$

ACIDE CHROMIQUE (CrO^3)

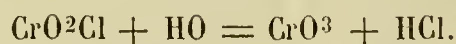
Historique. — L'acide chromique, obtenu par Vauquelin dans ses premières recherches, a été isolé pour la première fois par Mussin-Puschin et a été obtenu à l'état de pureté par Vauquelin en 1809.

Formation. — L'acide chromique se produit à l'état de combinaison avec les alcalis chaque fois qu'un composé chromé est fortement calciné avec un excès de nitrate alcalin.

On peut obtenir l'acide chromique en oxydant certaine variété de chrome métallique par l'acide azotique.

Le sesquichlorure de chrome, en solution aqueuse à 100 degrés, traité par le permanganate de potasse, fournit une solution de chromate alcalin.

L'acide chromique se produit aussi par la décomposition de l'acide chlorochromique ou de l'acide fluochromique en présence de l'eau.



$$CrO^2Cl + HO = CrO^3 + HCl.$$

Préparation. — 1° L'acide chromique a été obtenu pour la première fois par Mussin-Puschin [*Expériences sur la mine de plomb rouge de Sibérie*, par le comte Mussin-Puschin. *Chem. Ann...* von Crell, 1798, 5e cahier]. Les expériences de ce savant, faites en voyage avec un laboratoire portatif, n'ont pas été poussées très loin, mais les caractères du corps obtenu ne laissent aucun doute sur la nature de l'acide chromique. Voici d'ailleurs le détail de cette recherche. On attaque à chaud, dans un petit matras, le chromate de plomb naturel par de l'acide sulfurique de Nordhausen étendu de partie égale d'eau. Après dilution, on évapore le liquide presque à siccité et l'on obtient une masse saline, d'un jaune rouge foncé, qui est transparente. « Les cristaux tombèrent très promptement en

déliquescence à l'air, de sorte qu'il ne fut pas possible de les sécher sur le papier à filtrer. Ils attaquèrent fortement le papier et y firent un trou, en lui laissant une tache verte. De petits morceaux de ces cristaux, séchés sur un charbon poreux, furent mis sur une lame de verre ; ils s'y maintinrent un peu plus d'une demi-heure, ensuite devinrent humides et se fondirent en une liqueur huileuse d'un jaune brun. On mit dans une capsule quelques-uns de ces cristaux et on y versa de l'alcool ; il y eut vive effervescence et bouillonnement ; les cristaux perdirent sur-le-champ leur couleur rouge ; ils en prirent une verte tirant sur le noir, et se fondirent en quelques minutes en une liqueur d'un vert émeraude qui donna cette couleur à l'esprit-de-vin. Pendant leur décomposition par l'alcool, il s'en dégageait beaucoup de calorique. Leur contact laissait à la peau des taches d'un brun rougeâtre. »

2° En 1809, lorsque Vauquelin, après la découverte de gisements de fer chromé en France, reprit l'étude du chrome, il indiqua pour obtenir l'acide chromique pur le procédé suivant. On dissout le chromate de baryte dans de l'acide nitrique étendu ; on le précipite ensuite avec beaucoup de précaution par l'acide sulfurique, de manière que tout le sel soit décomposé sans qu'il y ait d'acide sulfurique en excès. Si par hasard on dépassait le terme, on séparerait l'excès d'acide par l'eau de baryte. On reconnaît que tout le baryum est isolé, quand le précipité que forme l'acide chromique dans l'eau de baryte se redissout entierement dans l'acide nitrique, et quand l'acide sulfurique ne trouble point cet acide chromique.

On filtre la liqueur que l'on fait ensuite évaporer avec précaution, surtout vers la fin de l'opération, afin de ne pas décomposer l'acide chromique. On reprend par un peu d'eau et l'on répète plusieurs fois cette évaporation jusqu'à siccité, pour vaporiser tout l'acide nitrique.

Quand l'acide chromique est très concentré, il s'y forme des masses mamelonnées et des petits groupes de cristaux rouges [Vauquelin. *Mémoire sur la meilleure méthode pour décomposer le chromate de fer, obtenir l'oxyde de chrome, préparer l'acide chromique et sur quelques combinaisons de ce dernier. Ann. de ch. et de ph.* (1), t. LXX, p. 70, 1809].

Nous verrons que tout récemment ce procédé, repris et modifié par M. Duvilliers, lui a fourni de très bons résultats.

3° Unverdorben a proposé, pour obtenir l'acide chromique, de décomposer l'acide fluochromique par une petite quantité d'eau.

On mélange 4 parties de chromate de plomb (ou 3,20 de chromate de baryte) avec 3 parties de spath fluor pur. Le fluorure de calcium que l'on emploie doit être exempt de silice, avoir été calciné et réduit en poudre fine. On introduit ce mélange dans un appareil distillatoire en plomb ou en platine et l'on ajoute 5 parties d'acide sulfurique concentré. Si l'acide n'est pas exactement monohydraté, il est bon d'y verser une petite quantité d'acide sulfurique de Nordhausen. On chauffe ensuite légèrement l'appareil (fig. 2), et l'on voit se dégager d'abondantes vapeurs rouges, que l'on recueille dans l'eau, où elles se décomposent en acide chromique et en acide fluorhydrique. En évaporant la dissolution dans un vase de platine jusqu'à siccité, l'acide fluorhydrique se dégage et l'acide chromique reste pur.

Si l'on fait arriver les vapeurs rouges dans une capsule de platine contenant un peu d'eau et recouverte d'une feuille de papier, elles se décomposent au contact

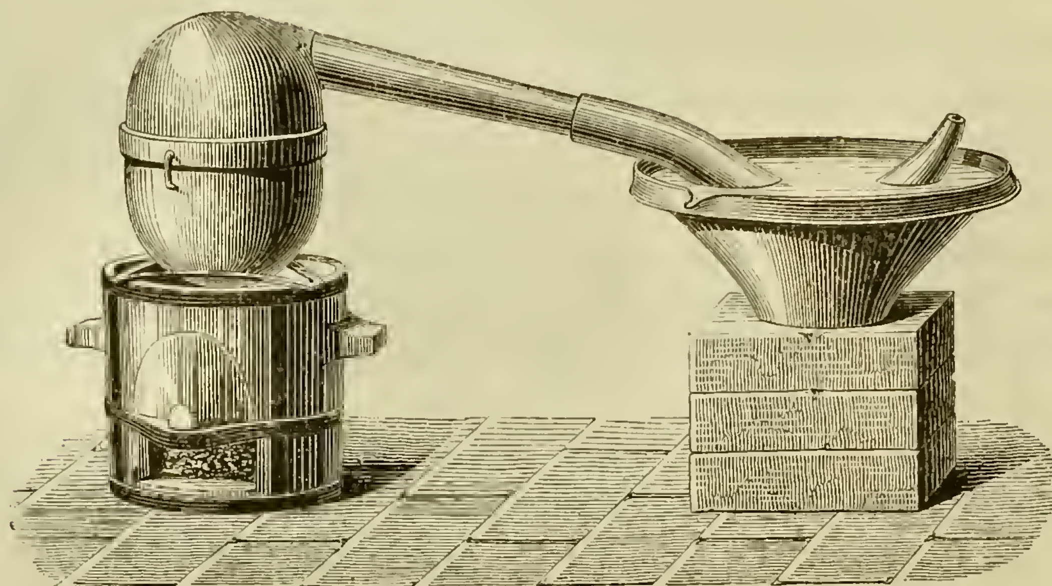


Fig. 2.

de cette atmosphère saturée d'humidité, et toute la capacité est bientôt remplie d'une masse extrêmement légère de petites aiguilles rouges d'acide chromique.

4° On peut aussi préparer l'acide chromique en faisant réagir, ainsi que l'a indiqué Maus, l'acide hydrofluosilicique sur une solution de bichromate de potasse. On laisse reposer, puis l'on décante la partie claire qui est évaporée dans un vase de platine à une douce chaleur. On dissout ensuite l'acide dans une très petite quantité d'eau qui laisse un faible résidu de fluosilicate de potasse. On filtre sur du coton de verre et l'on fait évaporer le liquide à 100 degrés.

5° On peut encore décomposer le bichromate de potasse par l'acide sulfurique, ainsi que l'a indiqué Fritzche. Ce procédé a été modifié par Warington, par Bolley [*Ann. der Ch. und Ph.*, t. LVI, p. 113] et par Traube [*Ann. der Ch. und Ph.*, t. LXVI]. C'est le moyen de préparation de l'acide chromique le plus généralement employé.

Il est fondé sur la propriété que possède l'acide chromique d'être insoluble dans l'acide sulfurique ayant une densité de 1,55. D'après Schrötter, l'acide sulfurique plus concentré ou plus étendu dissout facilement l'acide chromique.

Dans cette préparation, on commence par dissoudre le bichromate de potasse dans l'eau tiède jusqu'à saturation complète. On laisse cristalliser par refroidissement l'excès de sel et l'on décante ensuite la solution saturée. Cette solution est mélangée avec une fois et demie son volume d'acide sulfurique concentré exempt de plomb. La masse s'échauffe beaucoup et, par refroidissement, on voit se déposer en abondance de belles aiguilles rouges d'acide chromique. On décante les eaux mères et l'on place rapidement les cristaux entre deux plaques sèches de porcelaine poreuse. On obtient ainsi la plus grande partie de l'acide chromique que l'on rencontre dans le commerce.

Ce produit est loin d'être pur, il renferme de l'acide sulfurique et du bisulfate

de potasse. Nous avons eu l'occasion d'analyser quelques échantillons commerciaux d'acide chromique ainsi préparés et nous avons obtenus les chiffres suivants :

	n° 1	n° 2	n° 3	n° 4
Acide chromique.	84,87	67,02	85,44	80,55
Acide sulfurique.	10,97	24,52	8,60	12,54

Si l'on veut purifier cet acide, on le dissout dans l'eau et l'on ajoute au liquide goutte à goutte une solution de bichromate de baryte. En opérant avec précaution, on peut précipiter tout l'acide sulfurique, sans employer un excès de chromate de baryte. La solution de bichromate de baryte est obtenue le plus souvent en prenant une petite quantité de la solution d'acide chromique à purifier, à laquelle on ajoute du chromate neutre de baryte.

Lorsque tout l'acide sulfurique a été précipité par le bichromate de baryte, on décante, on filtre sur du coton de verre, puis l'on évapore à 100 degrés jusqu'à consistance sirupeuse. On fait ensuite cristalliser sur l'acide sulfurique.

Les eaux mères, très acides, qui restent comme résidu lorsque l'on emploie la méthode de Fritzche, peuvent servir à une nouvelle préparation d'acide chromique. Seulement, comme ce liquide ne tarde pas à contenir de grandes quantités de sulfate de potasse, après trois ou quatre préparations, on le précipite par un sel de plomb soluble. On obtient ainsi un jaune de chrome formé de sulfate et de chromate de plomb. Ce produit est utilisé dans la peinture à l'huile ou dans l'industrie des papiers peints.

6° On peut obtenir l'acide chromique en faisant digérer pendant douze heures, dans un endroit chaud, du chromate de plomb pur avec le double de son poids d'acide sulfurique concentré [Schrötter]. On agite ensuite la masse avec de l'eau et on laisse reposer. Il se sépare du sulfate de plomb très blanc, et l'on décante le liquide rouge qui est un mélange d'eau, d'acide chromique et d'acide sulfurique. On lave le sulfate de plomb avec un peu d'eau, et après décantation ce liquide est réuni au précédent. Le tout est mis à évaporer au bain de sable dans un appareil distillatoire en verre jusqu'à ce qu'il se produise des soubresauts. On laisse ensuite refroidir, et l'acide chromique se dépose à l'état cristallin. L'eau mère, par une distillation prolongée, fournit de nouveaux cristaux, mais en moins grande quantité que la première fois.

Cette préparation, comme la précédente, est fondée sur l'insolubilité de l'acide chromique dans l'acide sulfurique ayant une densité de 1,55. Si l'acide sulfurique est plus concentré ou s'il est plus étendu, il dissoudra de grandes quantités d'acide chromique, mais aussitôt que nous ajouterons de l'eau dans le premier cas ou de l'acide monohydraté dans le second de façon à le ramener à cette densité de 1,55, la solubilité devenant très faible, la presque totalité de l'acide chromique se précipitera.

Nous croyons devoir ajouter à propos du procédé de Schrötter que l'acide chromique ainsi obtenu renferme toujours du plomb. Si l'on fait une solution acétique de cet acide elle est d'abord très limpide, mais elle ne tarde pas à laisser lentement déposer du chromate de plomb.

7° L'acide chromique a été préparé industriellement par Kuhlmann en faisant réagir à chaud équivalents égaux de chromate de baryte et d'acide sulfurique étendu de dix fois son volume d'eau [Kuhlmann. *Industrie de la baryte. Ann. de ch. et de ph.* (3), t. LIV p. 386, 1858]. La solution d'acide chromique ainsi obtenue, marque 10 degrés Beaumé environ. La concentration de ce liquide, jusqu'à 50 ou 60 degrés de l'aréomètre, peut avoir lieu sans inconvénient dans des vases de grès ou même dans des chaudières en plomb, sans que ce métal subisse une notable altération.

Le sulfate de baryte qui reste, renferme encore après la préparation environ 25 parties pour 100 de chromate de baryte, qui ne sont pas attaquées dans ces conditions. Le mélange de sulfate et de chromate de baryte est utilisé comme matière colorante jaune insoluble.

8° M. Duvillier pour obtenir l'acide chromique attaque le chromate de baryte par l'acide nitrique en excès à l'ébullition. Le nitrate de baryte, à peu près insoluble, se précipite à l'état cristallisé, et il reste de l'acide chromique qu'on purifie par concentrations successives, et finalement en le traitant par une quantité convenable d'acide sulfurique faible.

Voici comment il convient d'opérer :

On fait réagir pendant dix minutes à l'ébullition

100 parties de chromate de baryte,
100 parties d'eau,
140 parties d'acide nitrique à 40 degrés Beaumé.

On verse d'abord l'eau sur le chromate de baryte pour en former une espèce de bouillie, puis après l'acide nitrique. Ce détail a de l'importance; car si l'on faisait l'inverse, l'attaque se ferait moins bien, le nitrate formé emprisonnant du chromate de baryte.

A la liqueur devenue rouge on ajoute 200 parties d'eau, et l'on fait de nouveau bouillir pendant dix minutes. La liqueur, abandonnée à elle-même, laisse déposer rapidement le nitrate de baryte.

Le liquide surnageant étant refroidi contient 4 parties de nitrate de baryte pour 100 de matières solubles. Après décantation, on le concentre jusqu'à ce que son volume soit devenu à peu près celui de l'acide employé. Pendant cette opération, la plus grande partie du nitrate dissous se précipite, et après refroidissement de la liqueur, on obtient de l'acide chromique qui ne renferme plus que 0^{gr},5 pour 100 de nitrate de baryte.

On chasse l'excès d'acide nitrique en évaporant la liqueur presque à sec, ajoutant de l'eau à plusieurs reprises, et répétant ces opérations jusqu'à ce qu'une baguette de verre trempée dans l'ammoniaque ne produise plus de fumées blanches. L'acide chromique, suffisamment concentré, cristallise alors en plaques de couleur foncée semblables à celles que l'on obtient dans le vide par les autres procédés.

Si l'on veut obtenir un produit pur, il suffit de précipiter à l'ébullition, par une quantité convenable d'acide sulfurique, la baryte restée en solution. On décante, on filtre sur du coton de verre et l'on fait évaporer.

Cette opération a l'avantage de donner tout l'acide chromique du chromate de

baryte employé, et en outre un acide pur [Duvillier. *Sur la préparation de l'acide chromique. Ann. de ch. et de ph.* (4), t. XXVIII, p. 260, 1873].

Purification de l'acide chromique contenant de l'acide sulfurique. — L'acide chromique cristallisé que l'on trouve dans le commerce renferme presque toujours une notable quantité d'acide sulfurique. On peut l'en débarrasser par un procédé rapide qui nous a permis bien souvent d'obtenir, en quelques instants, une centaine de grammes d'acide chromique à peu près pur.

On commence par fondre l'acide chromique dans une capsule de platine à un feu très modéré. Il est important de chauffer avec beaucoup de précaution, si l'on ne veut pas amener la décomposition brusque de l'acide chromique.

Dans ces conditions, l'eau se dégage d'abord, puis la masse fond, et comme l'acide chromique fondu est plus dense que l'acide sulfurique, ce dernier surnage, mouille le platine et s'attache aux bords de la capsule. La plus grande partie de l'acide sulfurique se volatilise. On coule ensuite le tout sur de la porcelaine; l'acide sulfurique, beaucoup plus liquide, tombe le premier, ensuite vient l'acide chromique. On déplace la capsule au fur et à mesure que coule l'acide; la solidification se fait très vite et l'on obtient ainsi des baguettes rouges d'acide chromique. On les concasse rapidement, et l'on choisit les morceaux que l'acide sulfurique n'a pas touchés pour les enfermer dans des flacons secs [H. Moissan].

L'acide chromique ainsi obtenu ne renferme plus d'acide sulfurique. Le dosage du chrome conduit à la formule CrO^3.

Cet acide fondu est entièrement soluble dans l'eau s'il a été bien purifié. Il possède une belle couleur rouge, tache la peau en jaune et a une saveur acide et styptique.

Constantes physiques. — L'acide chromique est noir tant qu'il est chaud et d'un rouge foncé après le refroidissement. Il peut être obtenu cristallisé. C'est un corps hygroscopique, ayant une densité de 2,80 lorsqu'il est fondu et de 2,78 à l'état cristallisé [Zetnow]. Il fond entre 170 et 172 degrés.

Il est soluble dans l'eau. Une solution saturée d'acide chromique qui en renferme 62,25 pour 100 à 20 degrés a pour densité 1,7028. Voici, d'après Zetnow [*Pogg. Ann.*, t. CXLIII, p. 477], les densités des solutions moins concentrées à la même température :

Densité	Acide pour 100
1,3441	37,80
1,2191	32,59
1,2027	31,83
1,1569	19,33
1,0957	12,34
1,0679	8,79

L'acide chromique est soluble dans l'alcool étendu, mais cette solution est facilement décomposée par l'action de la chaleur ou de la lumière.

L'acide acétique glacial est un excellent dissolvant de l'acide chromique. On emploie souvent cette solution comme oxydant en chimie organique. On l'utilise

particulièrement pour doser l'anthracène qu'elle transforme à chaud en anthraquinone.

L'acide chromique anhydre est soluble dans l'acide sulfurique monohydraté.

Données thermochimiques.

Nous donnons dans le tableau ci-dessous la chaleur de formation de l'acide chromique et des chromates de potasse et d'ammoniaque d'après les recherches de M. Berthelot.

Acide chromique :	Cr^2O^3 précipité $+ O^3$	$= 2CrO^3$ cristallisé	$+ 3,1$
Chromate de potasse	Cr^2O^3 » $+ O^3 + 2KO$ ét.	$= 2CrO^4K$ étendu à 8°	$+ 30,7$
	Cr^2O^3 » $+ O^3 + 2KO$ ét.	$= 2CrO^4K$ solide	$+ 33,9$
	Cr^2O^3 » $+ O^3 + 2KO$ sol.	$= 2CrO^4K$ solide	$+ 50,9$
Bichromate de potasse	Cr^2O^3 » $+ O^3 + KO$ ét.	$= Cr^2O^7K$ étendu à 8°	$+ 18,9$
	Cr^2O^3 » $+ O^3 + KO$ ét.	$= Cr^2O^7K$ solide	$+ 27,4$
	Cr^2O^3 » $+ O^3 + KO$ sol.	$= Cr^2O^7K$ solide	$+ 56,5$
Bichromate d'ammoniaque	Cr^2O^3 » $+ O^3 + AzH^3$ ét. $+ HO$ liq.	$= Cr^2O^7AzH^3$ ét. à 12°	$+ 17,3$
	Cr^2O^3 » $+ O^3 + AzH^3$ ét. $+ HO$ liq.	$= Cr^2O^7AzH^3$ crist.	$+ 23,5$

[Berthelot. *Sur la chaleur de formation de l'acide chromique. Comptes rendus*, t. XCVI, p. 536, 1883.]

Action de la lumière. — Une solution aqueuse d'acide chromique, exposée à l'influence prolongée de la lumière directe du soleil, laisse déposer peu à peu du chromate de sesquioxyde de chrome pendant qu'il se dégage de l'oxygène.

Action de la chaleur. — L'acide chromique anhydre fond entre 170 et 172 degrés, ainsi que nous l'avons dit plus haut. On peut facilement le maintenir liquide à cette température, mais pour peu que cette dernière s'élève d'une trentaine de degrés, la décomposition se produit avec violence. Il se dégage de l'oxygène et il reste du sesquioxyde de chrome. Le dégagement d'oxygène est accompagné de vapeurs rouges qui, condensées sur un morceau de verre froid, présentent tous les caractères de l'acide chromique. Ce dernier est donc légèrement volatil à la température de 180 degrés.

Si, au lieu d'élever brusquement la température de l'acide chromique fondu, on le maintient quelques temps à l'état liquide vers 200 degrés, il se forme d'après Traube une certaine quantité de chromate d'oxyde de chrome $Cr^2O^3, 3CrO^3$ [*Ann. de Millon et Reiset*, 1849, p. 148].

Action de l'hydrogène. — Chauffé modérément dans un courant d'hydrogène, l'acide chromique fond d'abord, fournit d'abondantes fumées rouges, et si la température est plus élevée, la décomposition se produit avec incandescence. Du sesquioxyde de chrome reste comme résidu.

ACTION DES MÉTALLOÏDES

Oxygène et ozone. — L'oxygène sec et humide n'a pas d'action sur l'acide chromique. Il en est de même de l'ozone. On a maintenu pendant six heures de l'acide chromique dans un courant d'oxygène sec ozonisé sans aucun résultat.

Soufre. — Si l'on chauffe un mélange d'acide chromique sec et de soufre en excès, la combinaison se fait avec une lumière très vive. On peut la réaliser dans un tube à essai ou dans un petit ballon ; c'est une très belle expérience de cours. Il se forme des produits oxygénés du soufre et il reste du sulfure de chrome.

Sélénium. — La décomposition se produit encore avec incandescence, mais à une température plus élevée.

Chlore. — Si l'on fait passer un courant de chlore desséché sur de l'acide chromique, ce dernier est aussitôt attaqué avec élévation de température. Il se produit en abondance des vapeurs rouges d'acide chlorochromique [H. Moissan].

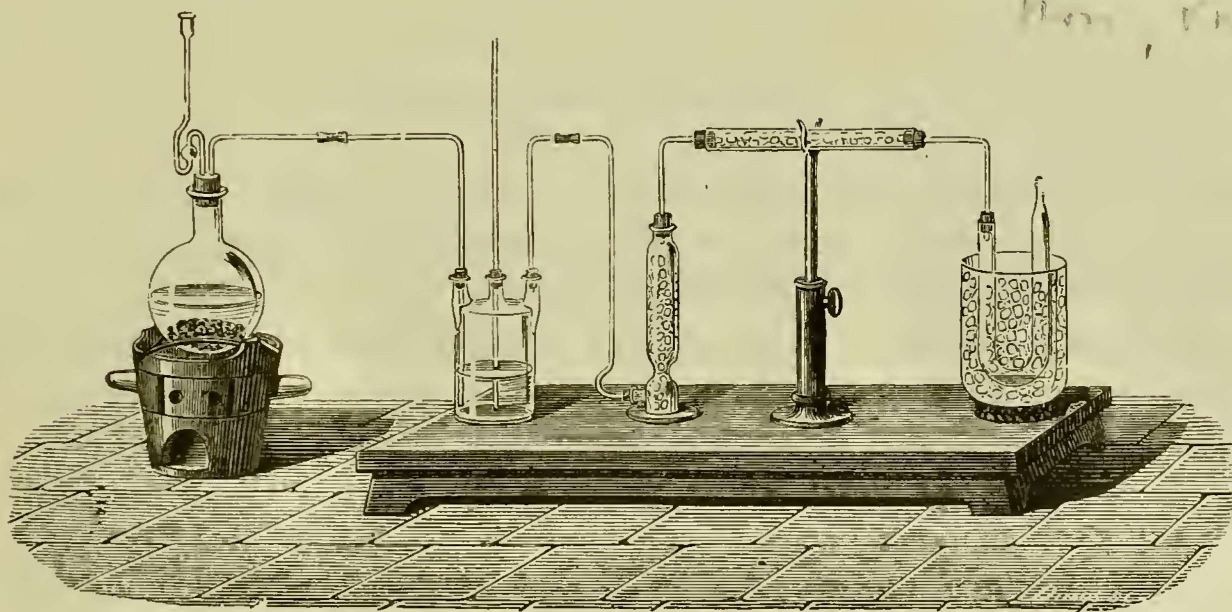


Fig. 3.

La réaction se fait à froid. Une légère chaleur en augmente rapidement l'intensité, et des gouttelettes d'oxychlorure ruissellent aussitôt sur les parois du tube.



$$CrO^3 + Cl = CrO^2Cl + O.$$

Brome. — Le brome, dans les mêmes conditions, ne produit pas d'oxybromure.

Phosphore. — Aussitôt que le phosphore et l'acide chromique maintenu par la chaleur à l'état liquide se trouvent en présence, la réaction se produit avec explosion et incandescence.

Arsenic. — Si l'on chauffe un mélange d'acide chromique sec et d'arsenic, la combinaison du chrome et de l'arsenic se produit avec une vive lumière. Il reste

de l'arséniure de chrome et il se forme des composés oxygénés de l'arsenic. En même temps, une partie de ce dernier corps est volatilisée et vient se condenser dans les parties froides de l'appareil.

Azote. — L'azote n'a pas d'action sur l'acide chromique.

ACTION DES MÉTAUX

L'acide chromique fondu et maintenu vers 200 degrés agit avec la plus grande énergie sur les métaux facilement oxydables. Avec le sodium, par exemple, il se produit une explosion accompagnée d'un grand dégagement de chaleur et de lumière. Il reste, après la réaction, un mélange de chromate de potasse et de sesquioxyde de chrome.

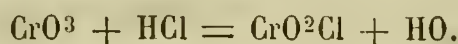
Le fer porphyrisé ou réduit par l'hydrogène, mélangé d'acide chromique et légèrement chauffé, dégage une telle quantité de chaleur que la masse devient incandescente, et que le tube à essai dans lequel se fait l'expérience est complètement déformé.

Le zinc et le cuivre sont oxydés moins vivement. L'or n'est pas attaqué.

ACTION DES HYDRACIDES

Sous l'action de l'acide chlorhydrique sec, l'acide chromique donne à froid d'abondantes fumées rouges se condensant en un liquide bouillant à 108 degrés qui est l'acide chlorochromique CrO^2Cl [H. Moissan].

Si l'on chauffe légèrement le tube horizontal dans lequel se fait la réaction, cette dernière s'accélère et l'on obtient en peu d'instants une quantité assez forte d'acide chlorochromique.



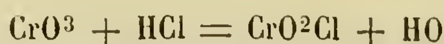
$$CrO^3 + HCl = CrO^2Cl + HO.$$

La quantité d'eau mise en liberté réagit sur une portion de l'acide chlorochromique, et l'on trouve à la fin de l'expérience, à la place de l'acide chromique, une matière d'apparence huileuse entièrement soluble dans l'eau et dont l'analyse n'a pas été faite.

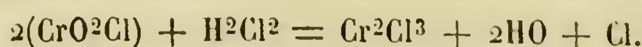
Cette matière visqueuse, de couleur foncée, peut encore s'obtenir en chauffant, en tube scellé à 100 degrés, une petite quantité d'eau en présence d'un excès d'acide chlorochromique [H. Moissan].

Si l'on maintient à l'ébullition pendant plusieurs heures une solution d'acide chromique additionnée d'acide chlorhydrique, le chrome est entièrement transformé en sesquichlorure et il se dégage du chlore.

Dans cette réaction, il commence d'abord par se faire le composé CrO^2Cl qui se détruit en présence de l'acide chlorhydrique, et fournit finalement l'hydrate de sesquichlorure de chrome.



$$CrO^3 + HCl = CrO^2Cl + HO$$



$$2(CrO^2Cl) + H^2Cl^2 = Cr^2Cl^3 + 2HO + Cl.$$

Si la solution d'acide chromique est assez étendue, et qu'on la porte à l'ébullition en présence d'acide iodhydrique ou bromhydrique, on obtient de même du sesquiiodure ou du sesquibromure de chrome.

ACTION DE L'ACIDE SULFURIQUE

L'acide sulfurique anhydre peut s'unir à l'acide chromique et fournir un composé de formule $CrO^3, 3SO^3$ [Schrötter].

En mélangeant équivalents égaux d'acide chromique et d'acide sulfurique monohydraté, Gay-Lussac a obtenu des prismes quadrangulaires rouges dont l'analyse correspondait à la formule



$$CrO^3, SO^3HO$$

[Gay-Lussac. *Ann. de ch. et de ph.* (2), t. XVI, p. 102].

Cette étude a été reprise par Bolley, qui est arrivé au même résultat que Gay-Lussac pour ce qui concerne le composé précédent. Cette combinaison d'acide chromique et d'acide sulfurique mise en présence d'une petite quantité d'eau se dédouble et laisse déposer peu à peu son acide chromique.

Outre ce composé, Bolley admettrait l'existence d'acides doubles formés par l'union de 1 équivalent d'acide sulfurique et de 1, 2 ou 3 équivalents d'acide chromique. Tous ces corps seraient décomposés par l'eau, ce qui expliquerait pourquoi l'acide chromique se dépose lorsque l'on mélange de l'acide sulfurique concentré et une solution aqueuse de bichromate de potasse.

Lorsqu'on chauffe un mélange d'acide chromique et d'acide sulfurique concentré, il se dégage de l'oxygène et il se forme du sulfate de sesquioxyde de chrome.



$$2CrO^3 + 3SO^3 = Cr^2O^3,3SO^3 + 3O.$$

ACTION DES RÉDUCTEURS

Acide sulfureux. — Lorsqu'on fait arriver un courant d'acide sulfureux n d'acide chromique, ce dernier corps cède son oxygène, et il se forme de l'acide sulfurique. Il se précipite en même temps un chromate d'oxyde de chrome qui se redissout ensuite en présence d'un excès de gaz sulfureux.

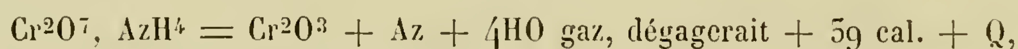
Acide sulfhydrique. — Une solution d'acide chromique oxyde rapidement l'acide sulfhydrique ; il se forme de l'eau et de l'acide sulfurique, et un précipité qui est un mélange de soufre et de sesquioxyde de chrome hydraté.

Sulfhydrate d'ammoniaque. — D'après Berzélius, quand on fait réagir une solution d'acide chromique sur une solution très étendue de sulfhydrate d'ammoniaque, la liqueur prend une couleur brune due à la formation d'un sulfochromate. En même temps, il se forme un abondant précipité gris verdâtre qui a

l'aspect d'un mélange de soufre et de sesquioxyde de chrome, et qui se convertit effectivement en un pareil mélange pendant qu'il est lavé et séché. Mais immédiatement après sa formation, il ne paraît pas être composé de même, car il produit, avec la potasse caustique, une solution d'un beau vert pré, tandis qu'il reste de l'hydrate chromique que l'alcali n'attaque pas. Si l'on ajoute quelques gouttes d'acide à cette liqueur verte alcaline, il se dégage de l'hydrogène sulfuré, du soufre se précipite et il reste en solution un sel chromique vert. Ce sulfure vert est insoluble dans l'ammoniaque caustique, ainsi que dans le sulfhydrate d'ammoniaque.

Ammoniaque. — Le gaz ammoniac sec réagit vivement sur l'acide chromique. Ce dernier corps se décompose avec dégagement de lumière, et il reste du sesquioxyde de chrome [Unverdorben].

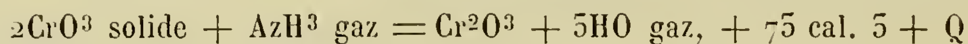
Cette décomposition explosive est due à la grande quantité de chaleur mise en liberté, ainsi que l'a démontré M. Berthelot :



$$Cr^2O^7, AzH^4 = Cr^2O^3 + Az + 4HO \text{ gaz, dégagerait } + 59 \text{ cal.} + Q,$$

Q représentant la quantité de chaleur dégagée par la transformation de l'oxyde de chrome précipité en oxyde calciné.

D'après les chaleurs spécifiques connues des produits, cette quantité de chaleur les porterait à une température voisine de 1 150 degrés $+ \frac{Q}{54}$; ce qui explique le caractère explosif de la réaction et l'incandescence. Elles résultent essentiellement de la combustion interne, effectuée entre l'ammoniaque et l'acide chromique. La réaction directe de ces deux corps, en l'absence de l'eau, dégagerait près du double :



$$2CrO^3 \text{ solide} + AzH^3 \text{ gaz} = Cr^2O^3 + 3HO \text{ gaz,} + 75 \text{ cal. } 5 + Q$$

[Berthelot. *Comptes rendus*, t. XCVI, p. 542].

Hydrogène arsénié. — Ce gaz ne produit pas de réaction en présence d'une solution d'acide chromique. Si l'on fait agir l'hydrogène arsénié sur une solution alcaline d'un chromate, on obtient un précipité contenant de l'arsenic et de l'hydrate de sesquioxyde de chrome.

Action de l'alcool. — Si l'on place de l'acide chromique sec dans une petite capsule et qu'on y verse goutte à goutte de l'alcool absolu, la réaction se produit avec dégagement de lumière ; l'alcool prend feu et l'acide chromique devient incandescent. Il se forme en même temps de l'aldéhyde, de l'acide et de l'éther acétique. Il reste dans la capsule du sesquioxyde de chrome.

On peut modérer la réaction en employant de l'alcool renfermant une petite quantité d'eau, et en mettant peu d'acide chromique en présence d'un excès d'alcool. Sous l'action de la chaleur ou de la lumière, la dissolution d'acide chromique est réduite, et elle se prend assez rapidement en une gelée brune de chromate de sesquioxyde de chrome $2CrO^3, Cr^2O^3, 9HO$.

D'après Traube [*Ann. de Millon*, 1849, p. 148], on obtient plus rapidement ce composé en chauffant de l'alcool avec une solution étendue d'acide chromique jusqu'à ce qu'il ne se dégage plus de vapeurs d'aldéhyde et d'acide acétique.

Si dans cette réaction l'on remplace l'acide chromique par un mélange de bichromate de potasse, d'acide sulfurique et d'eau, l'expérience se fait plus régulièrement; on obtient de l'aldéhyde, de l'acide et de l'éther acétique, et, comme résidu, une solution de sulfate de sesquioxyde de chrome [Dœbereiner].

Ce pouvoir oxydant de l'acide chromique a été souvent utilisé dans les recherches de chimie organique, nous n'avons pas à nous y arrêter dans cet article.

ACIDE PERCHROMIQUE

En 1847, Barreswil démontra que si l'on mélange des solutions étendues d'acide chromique et d'eau oxygénée, on voit apparaître une coloration bleue qui se détruit rapidement au sein du liquide qui l'a produite. L'éther agité avec ce liquide, au moment de la réaction, prend une teinte bleue. Barreswill ne put obtenir de combinaison définie de ce nouveau composé, mais d'après le volume d'oxygène dégagé par le liquide bleu, mélangé d'un excès d'eau oxygénée, il fut amené à lui donner la formule Cr^2O^7, et à le considérer comme l'acide perchromique.

On sait que cette coloration bleue constitue une réaction d'une extrême sensibilité, soit pour reconnaître des traces de chrome à l'état d'acide chromique, soit, comme l'a conseillé Schœnbein, pour déceler une très petite quantité d'eau oxygénée.

M. Moissan a repris dernièrement l'étude de ce composé et est arrivé à l'isoler en évaporant dans le vide sec, au moyen de la trompe, le liquide éthéré bleu maintenu à une température de — 20 degrés.

Dans ces conditions, on voit des gouttelettes huileuses, d'un bleu indigo foncé, descendre le long des parois du tube dans lequel se fait l'expérience, et se réunir au fond en un liquide coulant difficilement. Lorsque tout l'éther est évaporé, ce liquide peut être conservé quelque temps dans le mélange réfrigérant.

Il présente une certaine viscosité, est doué d'une couleur bleu foncé, et, en présence du sodium, il dégage de l'hydrogène. Repris par l'éther, il fournit une solution bleue analogue au liquide primitif. Aussitôt que la température s'élève, des bulles de gaz se dégagent et, en moins de dix minutes, la décomposition est complète; il ne reste que de l'acide chromique.

La solution éthérée bleue, mise en présence d'acide phosphorique, et en général de tous les corps avides d'eau, se décompose avec dégagement d'oxygène. Les acides et les bases la détruisent immédiatement. Le bioxyde de plomb donne naissance, dans la solution éthérée, à un dégagement rapide d'oxygène. Il en est de même du charbon et du bioxyde de manganèse. Le minium et l'oxyde de mercure la décomposent aussi, mais moins rapidement que les corps précédents. Le sodium la détruit aussitôt avec formation d'un mélange gazeux d'hydrogène et d'oxygène. Cette solution bleue blanchit la peau à la façon de l'eau oxygénée.

Comme l'instabilité de la matière bleue isolée ne permettait pas de la manier avec facilité, M. Moissan a eu recours, pour en fixer la composition, à la solution éthérée. Cette dernière est introduite dans un tube rempli de mercure et décomposée par un fragment de potasse.

Le volume d'oxygène recueilli, ramené à 0 degré et à 760 millimètres de pression, éloigne absolument l'interprétation qui faisait du composé bleu un acide de formule Cr^2O^7.

Ces expériences, répétées un grand nombre de fois sur des solutions éthérées dont la teneur en chrome variait beaucoup, ont conduit M. Moissan à regarder le produit bleu qu'il a pu isoler, comme étant une combinaison d'acide chromique et d'eau oxygénée de formule CrO^3, HO^2 [H. Moissan. *Sur la coloration bleue obtenue par l'action de l'acide chromique sur l'eau oxygénée. Comptes rendus,* t. XCVII, p. 96].

SULFURES DE CHROME

PROTOSULFURE DE CHROME (CrS)

Lorsqu'on maintient le sesquisulfure de chrome dans un courant d'hydrogène à haute température, il se dégage de l'hydrogène sulfuré et du soufre, et il reste une matière noire qui a la composition du protosulfure. Cette poudre se grille facilement en se transformant en sesquioxyde et, chauffée dans un courant de chlore, elle fournit du sesquichlorure de chrome. Chauffée dans un tube fermé, elle ne dégage point de soufre comme le sesquisulfure. Les acides l'attaquent difficilement [H. Moissan].

On peut préparer aussi le protosulfure de chrome en chauffant à 440 degrés le protochlorure de chrome dans un courant d'hydrogène sulfuré. Il se dégage de l'acide chlorhydrique, et il reste dans le tube une matière d'un gris noir ayant en partie conservé l'aspect micacé du protochlorure, et qui a les mêmes propriétés que le protosulfure amorphe obtenu précédemment [H. Moissan].

Enfin, on peut obtenir un protosulfure de chrome hydraté en précipitant un sel de protoxyde de chrome par un sulfure alcalin. Il se forme dans ces onditions un précipité noir insoluble dans un excès de réactif.



$$CrCl + KS = CrS + KCl.$$

SESQUISULFURE DE CHROME (Cr^2S^3)

Préparation. — On peut obtenir ce composé en portant e sesquichlorure de chrome au rouge dans un courant d'hydrogène sulfuré [Harten].

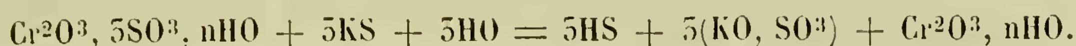
Cette réaction peut se faire à la température d'ébullition du soufre à 440 degrés. On obtient ainsi un sulfure en paillettes noires, brillantes, qui ont gardé la forme cristalline du chlorure et qui, par calcination à l'air, se transforment en sesquioxyde conservant toujours l'apparence nacrée du chlorure qui a servi de point de départ. C'est là un phénomène d'épigénie double bien commun dans les transformations d'oxydes en sulfures [H. Moissan].

On peut encore préparer le sesquisulfure de chrome en maintenant à 440 degrés

dans un courant d'hydrogène sulfuré l'hydrate de sesquioxyde de chrome [H. Moissan].

Enfin, on peut l'obtenir en exposant le sesquioxyde de chrome, dans un tube de porcelaine chauffé au rouge, à l'action des vapeurs de sulfure de carbone.

Lorsqu'on verse un sulfure soluble dans un sel de sesquioxyde de chrome, il se dégage de l'acide sulfhydrique et il se dépose de l'hydrate de sesquioxyde qui ne renferme pas de sulfure de chrome.



$$Cr^2O^3, 3SO^3, nHO + 3KS + 3HO = 3HS + 3(KO, SO^3) + Cr^2O^3, nHO.$$

En traitant une solution d'acide chromique par l'hydrogène sulfuré ou le sulfhydrate d'ammoniaque, on obtient des composés sulfurés du chrome incomplètement étudiés, et qui mériteraient de nouvelles recherches [Berzélius. *Traité de chimie*, t. II, p. 311].

Propriétés. — Le sesquisulfure de chrome est très difficilement attaquable par les acides, excepté par l'acide azotique et surtout l'eau régale qui le dissolvent en fournissant une solution chromique. Chauffé légèrement dans un courant de chlore, il devient incandescent et se transforme en sesquichlorure de chrome. Calciné au contact de l'air, il dégage de l'acide sulfureux et laisse un résidu vert de sesquioxyde ; à l'abri de l'air, il donne du soufre et fournit un composé moins sulfuré.

Ce sulfure de chrome peut produire des sulfures doubles avec les alcalis. Si l'on projette du sesquisulfure de chrome dans du sulfure de potassium fondu, on obtient, en reprenant la masse par l'eau, une poudre rouge à aspect cristallin qui n'est stable que dans une solution de sulfure alcalin, et que l'eau décompose en la dédoublant en sulfure de chrome et sulfure alcalin [H. Moissan].

SULFURE DE CHROME PYROPHORIQUE (Cr^4S^3)

Ce composé s'obtient en réduisant le sulfate de sesquioxyde de chrome dans l'hydrogène. Il est de couleur noire, présente un aspect boursouflé et brûle au contact de l'air en donnant de vives étincelles. Les produits de la combustion sont du gaz sulfureux et du sesquioxyde de chrome [Kopp. *Comptes rendus*, t. XVIII, p. 1156]. En présence du chlore, ce sulfure prend feu et se transforme en sesquichlorure.

SÉLÉNIURES DE CHROME

Protoséléniure de chrome. — On le prépare comme le protosulfure en chauffant le protochlorure dans l'hydrogène sélénié, ou bien en réduisant par l'hydrogène pur le sesquiséléniure de chrome.

Poudre noire se grillant très bien et attaquée facilement par le chlore.

Sesquiséléniure de chrome. — On peut l'obtenir conservant la forme cris-

talline du sesquichlorure en chauffant ce dernier dans un courant d'hydrogène sélénié. C'est une matière noire, ressemblant assez au sulfure correspondant, qui se grille avec la plus grande facilité en laissant un sesquioxyde de chrome d'une très belle couleur verte. Le sesquiséléniure de chrome amorphe s'obtient en chauffant dans un tube de verre du sesquioxyde de chrome non calciné, au contact de vapeurs de sélénium entraînées par un courant de gaz hydrogène ou azote. C'est une poudre de couleur marron foncé, difficilement attaquable par les acides, qui, chauffée dans un tube à l'abri de l'air, abandonne une partie de son sélénium [H. Moissan. *Comptes rendus*, 5 avril 1880].

COMBINAISONS DU CHROME AVEC LE CHLORE, LE BROME, L'IODE ET LE FLUOR

CHLORURES DE CHROME

PROTOCHLORURE DE CHROME

Protochlorure de chrome anhydre (CrCl). — Préparation. — On peut préparer ce composé :

1° En faisant passer à haute température un volume limité de chlore sur un excès de sesquioxyde de chrome mélangé de charbon [Peligot];

2° En réduisant le sesquichlorure de chrome par l'hydrogène au rouge sombre [Möberg, Peligot] ;

3° Par l'action de l'acide chlorhydrique au rouge sombre sur le chrome métallique [H. Moissan] ;

4° En faisant passer des vapeurs de chlorhydrate d'ammoniaque sur du sesquichlorure de chrome maintenu au rouge [H. Moissan].

Nous allons donner quelques détails sur ces préparations. La première a permis à M. Peligot de découvrir le protochlorure et les sels de protoxyde de chrome. Lorsqu'on fait passer un courant de chlore sec sur un mélange de sesquioxyde de chrome et de charbon, ce mélange étant chauffé au rouge dans un tube de porcelaine, il se sublime un chlorure en belles écailles de couleur violette ayant pour formule Cr^2Cl^3. Outre ce chlorure, il se produit le plus souvent, dans l'opération qui lui donne naissance, un autre corps chloré qui, avant M. Peligot, avait échappé à l'attention des chimistes et dont la production précède celle du chlorure violet. C'est une substance blanche, cristallisée ou fondue, qui s'altère rapidement en présence de l'air humide et dont la composition conduit à la formule CrCl [*Recherches sur le chrome*, par M. Peligot. *Ann. de ch. et de ph.* (3), t. XII, p. 529, 1844].

L'action d'un courant d'hydrogène sur le sesquichlorure de chrome porté au rouge sombre a été indiquée tout d'abord par Möberg [*Journal für prakt. Chem.* t. XXIX, 1843].

Nous devons rappeler à ce sujet que des recherches sur le chrome avaient été entreprises simultanément à Helsingfors par Möberg et à Paris par M. Peligot.

Möberg étudiait le sesquichlorure et les oxychlorures de chrome. C'est même en vue d'obtenir un de ces derniers corps qu'il a chauffé le sesquichlorure de chrome dans un courant d'hydrogène impur. Le composé qu'il a obtenu ainsi renfermait 7 pour 100 de matière insoluble, fournissait avec l'eau une solution verte, en un mot n'avait pas les propriétés du protochlorure de chrome. A la fin de ses re-

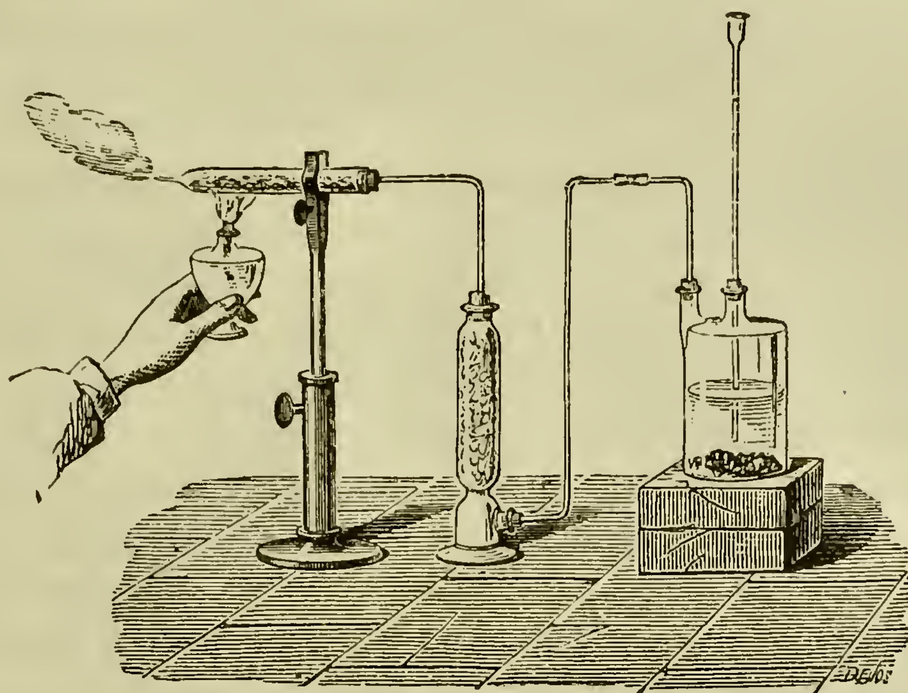


Fig. 4.

cherches, publiées en 1843, Möberg se demandait si le protochlorure pouvait exister.

Pendant ce temps, M. Peligot obtenait ce protochlorure soupçonné par Möberg, l'analysait, en donnait les propriétés, l'étudiait complètement et s'en servait pour préparer les sels de protoxyde de chrome, et pour déterminer l'équivalent de ce métal. Les recherches de M. Peligot étaient entièrement publiées en octobre 1844.

Du reste nous aurons l'occasion de revenir sur l'historique de cette question en décrivant les sels de protoxyde de chrome.

Pour préparer le protochlorure de chrome par réduction du sesquichlorure, il faut employer de l'hydrogène sec et entièrement dépouillé d'oxygène. Le gaz hydrogène, produit au moyen du zinc et de l'acide sulfurique, dans l'appareil de Deville, se purifie dans une solution concentrée de permanganate de potasse, se dessèche sur de la potasse caustique, traverse ensuite une colonne de cuivre chauffée au rouge et enfin un nouveau tube à potasse caustique. Les différentes parties de l'appareil sont réunies par des tubes de plomb, les jointures sont mastiquées à la cire et les bouchons de liège recouverts de vernis. Le sesquichlorure de chrome à réduire est placé dans un tube de verre et chauffé sur une grille à gaz. On obtient, en opérant ainsi, un protochlorure de chrome très blanc, se dissolvant sans résidu au contact d'eau saturée d'acide carbonique.

Dans cette préparation on fait agir un corps gazeux, l'hydrogène, sur un corps solide, le sesquichlorure de chrome. De plus, une fraction très faible de l'hydrogène dégagé joue un rôle dans la réduction. De sorte que pour obtenir une centaine de grammes de protochlorure de chrome, il faut employer un très grand volume d'hydrogène pur et sec.

M. H. Moissan a simplifié cette préparation en choisissant comme réducteur un corps solide, le chlorhydrate d'ammoniaque, qui fournit avec facilité, par une élévation de température, tout l'hydrogène nécessaire à la réduction.

Dans un tube de verre de Bohême, contenant du sesquichlorure de chrome porté au rouge, on fait passer des vapeurs de chlorhydrate d'ammoniaque; le sesquichlorure est réduit, et il se forme du protochlorure se présentant en paillettes blanches, micacées, ayant conservé la forme du sesquichlorure employé. Ce composé, entièrement soluble dans l'eau, fournit à l'abri de l'air une solution d'une belle couleur bleue.

Pour obtenir de plus grandes quantités de protochlorure de chrome, M. H. Moissan conseille de se servir d'une cornue de terre tubulée, portant un tube de porcelaine vertical que l'on peut déboucher à volonté. Le col de la cornue est placé dans une allonge inclinée qui sert à condenser l'excès de chlorhydrate d'ammoniaque, et qui laisse dégager les gaz formés. L'appareil étant à moitié rempli de sesquichlorure de chrome pur et sec, mélangé d'un peu de chlorhydrate d'ammoniaque, est porté au rouge et on laisse tomber de temps en temps, par le tube, des fragments de chlorhydrate d'ammoniaque qui se volatilisent, se décomposent en partie et réduisent le chlorure. On peut obtenir, en opérant de cette manière, de 400 à 500 grammes de protochlorure de chrome fondu, très dense, cristallisé en longues aiguilles opaques, enchevêtrées et contenant une petite quantité de sesquioxyde [*Préparation et propriétés des sels de protoxyde de chrome*, par M. H. Moissan. *Ann. de ch. et de ph.* (5), t. XXV, p. 401, 1882].

Nous avons vu précédemment que l'on pouvait encore obtenir le protochlorure de chrome en traitant le métal maintenu au rouge par un courant d'acide chlorhydrique sec.

Le chrome est placé dans un tube de verre vert, on le porte au rouge, et sous l'action du gaz acide chlorhydrique, on voit le métal se recouvrir rapidement d'efflorescences blanches bien cristallisées. Le charbon combiné au chrome, sans doute à l'état graphitoïde, tache de points noirs ces cristaux blancs; il reste insoluble lorsqu'on reprend le tout par l'eau [H. Moissan].

Cette préparation se fait aussi facilement que celle du protochlorure de fer, lorsqu'on emploie la fonte de chrome préparée par le procédé de Deville. Elle fournit un protochlorure de chrome pur, et qui reste absolument stable dans une atmosphère de gaz acide chlorhydrique au rouge. Au contraire, dans la réduction du sesquichlorure par l'hydrogène, le protochlorure formé continue à perdre du chlore à l'état d'acide chlorhydrique, si l'on prolonge la réduction pendant plusieurs heures. Il peut donc, dans ce cas, se former un sous-chlorure de chrome, et l'on est moins certain de la pureté du protochlorure obtenu.

Propriétés. — Le protochlorure de chrome anhydre se présente, tantôt sous la forme de cristaux très fins, blancs et soyeux, tantôt en masses fondues, incolores, à texture fibreuse.

Stable en présence de l'air sec, il ne tarde pas à s'altérer dans l'air humide. Aussitôt que le protochlorure de chrome est hydraté, il absorbe avec énergie l'oxygène de l'atmosphère et fournit un oxychlorure de formule Cr^2OCl^3 [Peligot]. Chauffé à 440 degrés dans un courant d'hydrogène sulfuré, le protochlorure de

chrome dégage de l'acide chlorhydrique et fournit un sulfure de chrome, d'un gris noir, ayant en partie conservé l'aspect micacé du protochlorure [H. Moissan]. Chauffé dans un courant de chlore, le protochlorure se transforme en sesquichlorure.

En présence de l'eau, le protochlorure de chrome fournit une solution bleue, qui verdit rapidement au contact de l'oxygène de l'air. Si l'on veut éviter cette oxydation, il faut employer de l'eau saturée d'acide carbonique, ou du moins ne contenant pas d'oxygène en solution.

La dissolution bleue du protochlorure de chrome, conservée à l'abri du contact de l'air, offre les caractères suivants.

Elle fournit avec la potasse un précipité brun d'hydrate de protoxyde de chrome qui, en présence de l'eau, se transforme rapidement en oxyde magnétique hydraté de chrome Cr^3O^4HO [Peligot].

Avec l'ammoniaque, le précipité est blanc verdâtre et ressemble beaucoup au sesquioxyde de chrome hydraté; il est néanmoins plus clair; il n'y a pas d'hydrogène dégagé. Un mélange d'ammoniaque et de sel ammoniac donne une liqueur bleue qui rougit en s'oxydant à l'air.

Le monosulfure de potassium fournit un précipité noir, contenant du soufre, insoluble dans un excès de sulfure. On sait que ce réactif donne avec les sels chromiques un précipité de sesquioxyde.

Le cyanoferrure de potassium précipite en jaune verdâtre la dissolution du protochlorure de chrome.

Avec l'acétate de soude on obtient un précipité rouge cristallin d'acétate de protoxyde de chrome $C^4H^3CrO^4$, HO [Peligot].

Cette dissolution est assurément l'un des corps réductifs les plus puissants qu'on connaisse.

Elle fournit, avec le chromate neutre de potasse, un précipité brun, formé probablement d'oxyde magnétique, soluble dans un excès de réactif. La liqueur devient verte et offre alors les caractères des sels de sesquioxyde de chrome.

Elle verdit immédiatement sous l'influence du chlore. Elle fait naître un précipité de calomel dans une solution de sublimé corrosif [Peligot].

En présence du protochlorure d'étain, on obtient immédiatement ce métal sous forme de précipité très léger [Lœwel].

Une solution très étendue de protochlorure dissout avec facilité le sesquichlorure de chrome qui est insoluble dans l'eau [Peligot]. Nous reviendrons sur ce phénomène en décrivant les propriétés du sesquichlorure de chrome.

Les matières colorantes, telles que l'alizarine et ses dérivés, sont à la fois réduites et dissoutes par une solution de protochlorure de chrome. Elles fournissent des solutions jaunes qui se réoxydent à l'air, et prennent alors des nuances spéciales pour chaque matière colorante. L'alizarine, l'isopurpurine ou anthrapurpurine, la mononitroalizarine, la purpurine en pâte à 10 pour 100, se dissolvent en jaune brun dans une solution de chlorure chromeux. La solution étendue de l'alizarine devient rouge violacé à l'air; celle de l'isopurpurine, rouge pourpre; celle de la mononitroalizarine, rouge orangé virant au brun; celle de la purpurine, rouge orangé vif.

Au lieu d'employer une solution de chlorure chromeux, on peut faire réagir directement sur le corps à réduire un mélange de chlorure chromique et de

zinc. On réduit ainsi facilement l'indigo à la température d'ébullition. Le bleu méthylène est décoloré et reprend sa couleur bleue à l'air. Le noir d'aniline est assez rapidement décoloré en donnant du gris qui remonte ensuite au noir [Dupuy. *Sur les propriétés réductrices du chlorure chromeux. Bull. de la Soc. indust. de Mulhouse*, t. XLVIII, p. 938].

Protochlorure de chrome hydraté. — On peut obtenir rapidement une solution de protochlorure de chrome en réduisant par le zinc une solution acide de sesquichlorure de chrome maintenue à l'abri de l'air. Il se dégage de l'hydrogène en abondance, et deux heures après, la solution verte a pris une belle couleur bleue.

Cette réaction, qui s'applique à différents sels de sesquioxyde, a été indiquée par Lœwel dans un mémoire publié aux *Annales de chimie*, en 1854, et aux *Comptes rendus* de l'Académie des sciences, en 1855 [*Note sur l'action que le zinc et le fer exercent sur les dissolutions des sels sesquioxyde de chrome*, par M. Henri Lœwel. *Ann. de ch. et ph.* (3), t. XL, p. 42].

Nous devons ajouter que, à propos de ses recherches sur la glucine et ses combinaisons, M. Debray, vers la même époque, avait étudié l'action du zinc sur les solutions des sels de sesquioxyde de chrome. Ce savant était arrivé au même résultat que Lœwel, et dans son mémoire publié aux *Annales* de 1855, il donne sur ce sujet les détails suivants : « En opérant sur l'alun de chrome, j'avais obtenu le sulfate de protoxyde de chrome qui m'avait permis de préparer l'acétate de protoxyde de chrome avec facilité. Ce résultat, que j'avais fait connaître à plusieurs personnes, a été indiqué par M. Deville dans les leçons qu'il a faites à la Sorbonne en 1852; l'expérience fut même répétée dans son cours. Désirant compléter mes recherches, je ne leur donnai point d'autre publicité. M. Lœwel, qui les ignorait certainement, a observé les mêmes faits et le détail de ses expériences se trouve consigné dans un mémoire intéressant inséré dans les *Annales*. »

Nous traiterons avec détails des expériences de Lœwel à propos de l'action du zinc sur la solution de sesquichlorure de chrome.

Pour obtenir une solution de protochlorure de chrome par réduction par le zinc, on prend un ballon d'un litre dont le bouchon porte deux tubes. Le premier est droit et plonge au fond du ballon, il servira à verser un peu d'acide chlorhydrique pour activer le dégagement d'hydrogène. Le deuxième est recourbé en forme de siphon; il servira tout d'abord à donner une issue à l'hydrogène qui va se dégager.

On place dans cet appareil 150 à 200 grammes de grenaille de zinc distillé, puis 800 à 900 grammes de solution de sesquichlorure de chrome. On ajoute une petite quantité d'acide chlorhydrique par le tube droit, le liquide s'échauffe et l'hydrogène se dégage assez rapidement.

La réduction est terminée lorsque le liquide est devenu d'une belle couleur bleue. On fait alors descendre le tube recourbé jusqu'au fond du ballon. On met le tube droit en communication par un caoutchouc avec un appareil à acide carbonique, et l'on décante la solution de protochlorure de chrome, mélangée de chlorure de zinc, dans des flacons remplis d'acide carbonique.

En préparant ainsi une solution concentrée et chaude de protochlorure de chrome, M. Moissan a pu obtenir par refroidissement un hydrate cristallisé répondant à la formule CrCl, 6HO. Il se présente sous la forme de cristaux bleus,

paraissant appartenir au système du prisme oblique à base rectangle. Au contact de l'air, ces cristaux s'échauffent, fondent et se détruisent immédiatement en fournissant un liquide vert.

Cet hydrate peut aussi être obtenu en dissolvant le protochlorure de chrome anhydre dans une petite quantité d'eau [H. Moissan].

SESQUICHLORURE DE CHROME

Sesquichlorure de chrome anhydre (Cr^2Cl^3)

Historique. — Le sesquichlorure anhydre a été entrevu par Gaultier de Claubry en 1820. En calcinant fortement du sesquichlorure de chrome hydraté, il obtint « sur les parois de la cornue, un chlorure en aiguilles d'une couleur fleur de pêcher » dont il ne fait pas autrement mention [*Note sur la décomposition du chlorure de chrome par la chaleur*, par M. H. Gaultier de Claubry. *Ann. de ch. et de ph.*, t. XLV, p. 109, 1830].

C'est à OErsted que l'on doit la préparation et l'analyse du sesquichlorure de chrome.

Formation. — Le sesquichlorure du chrome s'obtient;

1° Par l'action d'un courant de chlore sur un mélange intime de charbon et de sesquioxyde de chrome maintenu au rouge [OErsted];

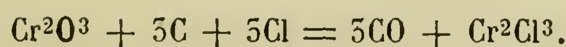
2° En attaquant le chrome métallique par du chlore sec au rouge sombre;

3° En maintenant à 440 degrés dans un courant de chlore sec du sesquioxyde de chrome non calciné [H. Moissan];

4° Par l'action du trichlorure de phosphore sur l'acide chlorochromique [Michaelis], ou du chlore sur le protochlorure;

5° En calcinant à l'abri de l'air l'hydrate de sesquichlorure de chrome [Gaultier de Claubry], ou mieux en le chauffant dans un courant de chlore.

Préparation. — On prépare le sesquichlorure de chrome en faisant réagir le chlore sur un mélange de charbon et de sesquioxyde de chrome fortement chauffé. Le chlorure se sublime et il se dégage de l'oxyde de carbone.



$$Cr^2O^3 + 3C + 3Cl = 3CO + Cr^2Cl^3.$$

On fait un mélange d'un quart de charbon ou de noir de fumée et de trois quarts de sesquioxyde de chrome. Cette poudre est agglutinée au moyen d'un peu d'huile et l'on en fait des boulettes qui sont calcinées dans un creuset fermé. Après leur refroidissement, on les introduit dans une cornue en grès tubulée, dont le col porte une allonge en verre. On fait traverser l'appareil par un courant rapide de chlore bien desséché et l'on porte la cornue au rouge. Il se sublime de belles lames de couleur fleur de pêcher de sesquichlorure de chrome.

Lorsqu'on veut préparer de grandes quantités de sesquichlorure de chrome, Wœhler conseille le dispositif suivant. Un mélange d'oxyde de chrome, de charbon

et d'empois d'amidon est façonné en petites masses arrondies ; celles-ci sont calcinées à l'abri de l'air et introduites après refroidissement dans un creuset dont le fond est traversé par un tube de porcelaine maintenu au moyen d'un lut réfractaire. Sur l'extrémité supérieure de ce tube, qui dépasse à peine le fond de l'appareil, on a placé un petit creuset de porcelaine renversé qui permettra au courant de chlore de se répandre plus uniformément dans la masse. Sur le grand creuset qui contient le mélange, on lute ensuite un autre creuset renversé, dont le fond est percé d'une ouverture destinée à donner passage à l'oxyde de carbone et à l'excès de chlore.

Ces creusets étant placés sur la grille d'un fourneau à vent ordinaire, on met l'extrémité inférieure du tube de porcelaine en communication avec un appareil à chlore sec. On porte ensuite le creuset inférieur au rouge ; le feu est réglé de telle manière, que le sesquichlorure de chrome se condense dans la partie supérieure de l'appareil qui sert de récipient, et qui doit atteindre à peine le rouge sombre.

Comme le sesquichlorure de chrome se transforme en sesquioxyde lorsqu'on le chauffe en présence de l'air, il est important de laisser refroidir l'appareil dans un courant de chlore.

Le chlorure, préparé dans ces conditions, doit être lavé à l'eau, car il renferme du chlorure d'aluminium provenant du creuset. Il ne faut pas oublier que lorsqu'on traite par l'eau un mélange de protochlorure et de sesquichlorure, ce dernier entre aussitôt en solution. De telle sorte que nous devons éviter avec soin, dans cette préparation, la formation du protochlorure de chrome qui se produira certainement si nous n'employons pas un grand excès de chlore.

Pour éviter cette dissolution du sesquichlorure de chrome dans l'eau, causée par la présence d'une petite quantité de protochlorure, M. Peligot conseille de retirer de l'appareil la masse de cristaux violets, de la diviser et de l'étendre sur du papier non collé. On renouvelle de temps à autre les surfaces et le tout est conservé pendant plusieurs jours au contact de l'air.

Il arrive presque toujours que le papier présente çà et là des taches vertes, qui résultent de l'action dissolvante du protochlorure sur les cristaux violets qui l'entourent, et avec lesquels il se trouve intimement mélangé ; mais comme cette action se passe dans une sphère limitée, elle permet de conserver à l'état insoluble la plus grande partie du sesquichlorure violet ; un autre procédé, qui réussit également bien et qui a l'avantage d'être plus rapide, consiste à broyer les cristaux violets avec de l'eau tenant du chlore en dissolution [Peligot. *Sur les chlorures de chrome. Ann. de ch. et de ph.* (3), t. XVI, p. 300, 1846].

On peut aussi obtenir le sesquichlorure de chrome en très beaux cristaux en maintenant un fragment de chrome dans un courant de chlore à 600 degrés.

Nous avons déjà vu à propos du protochlorure de chrome que M. Moissan avait indiqué comme moyen de préparation l'action de l'acide chlorhydrique sec sur le chrome au rouge sombre. Cette attaque du chrome métallique par le chlore et l'acide chlorhydrique est donc identique en tous points à celle des mêmes gaz sur le fer. On peut obtenir par ces procédés avec la même facilité les chlorures CrCl — FeCl et Cr^2Cl^3 — Fe^2Cl^3, parfaitement purs et cristallisés.

Propriétés. — Ce composé se présente en lames minces, brillantes, cristallines, d'une belle couleur fleur de pêcher.

Ces lamelles, douces au toucher comme le talc, sont transparentes sous une faible épaisseur; en masse, elles sont opaques. Leur densité est de 2,757 à 17°2 [Clarke].

Chauffées dans un gaz inerte ou dans un courant de chlore, elles se subliment dès le rouge sombre. Elles sont insolubles dans l'eau froide, l'alcool et l'éther.

Calciné à l'air, le sesquichlorure de chrome se transforme en oxyde d'une belle couleur verte.

Chauffé à 440 degrés dans un courant d'oxygène sec, le sesquichlorure de chrome se transforme en acide chlorochromique [H. Moissan]. Il en est de même dans le chlore humide à 440 degrés, qui fournit, par une réaction secondaire, l'oxygène nécessaire à cette transformation.

Dans un courant d'hydrogène sulfuré au rouge sombre, il fournit du sesquisulfure de chrome [Harten].

Dans un courant de gaz ammoniac sec, à haute température, il donne de l'azoture de chrome [Schrœtter].

Maintenu au rouge sombre dans une atmosphère d'hydrogène, il est réduit et fournit le protochlorure de chrome [Möberg, Peligot]. Il en est de même lorsqu'on le chauffe en présence du chlorhydrate d'ammoniaque [H. Moissan].

Chauffé en tube scellé avec l'alcool éthylique, le sesquichlorure de chrome fournit du chlorure d'éthyle.

Action d'une solution de protochlorure de chrome sur le sesquichlorure de chrome anhydre.

Le sesquichlorure de chrome est complètement insoluble dans l'eau distillée à la température ordinaire. A 100 degrés, l'eau en dissout une très petite quantité. La dissolution est plus accentuée si l'on porte à 200 degrés en tube scellé le mélange d'eau et de sesquichlorure de chrome [Pelouze. *Ann. de ch. et de ph.* (3), t. XIV, p. 247, 1845]. Dans ces conditions, on peut obtenir aisément un liquide vert renfermant 10 pour 100 de chlorure chromique.

Mais à propos de cette solubilité, il est un fait curieux, encore inexpliqué, dont on doit la découverte à M. Peligot.

Tandis que le sesquichlorure est complètement insoluble dans l'eau froide, il se dissout rapidement dans une solution au dix-millième de protochlorure de chrome. Il en résulte une liqueur verte qui se produit avec un grand dégagement de chaleur, et qui offre les caractères chimiques du sesquichlorure de chrome hydraté que l'on obtient par voie humide, en traitant, par exemple, l'acide chromique par l'acide chlorhydrique, ou le chromate de plomb par le même acide et l'alcool.

Le dégagement de chaleur qui accompagne cette réaction, la rapidité avec laquelle elle se produit, semblaient indiquer à M. Peligot la production d'une combinaison particulière des deux chlorures ainsi mis en présence sous l'influence de l'eau. Aussi ce savant a-t-il tenté de les mettre en contact dans le rapport des poids indiqués par leurs équivalents, jusqu'à ce que l'action dissolvante et la chaleur qui l'accompagne cessassent de se manifester. Mais il s'est bien vite aperçu qu'une très

petite quantité de protochlorure dissout un poids très considérable de chlorure violet, que cette action n'a point pour ainsi dire de limites, et qu'elle est dépendante non pas d'un phénomène chimique, d'une combinaison, mais bien d'un changement moléculaire qui intervient dans la constitution du sesquichlorure de chrome [Peligot. *Ann. de ch. et de ph.* (3), t. XII, p. 533, 1844].

Et plus loin M. Peligot ajoute : « Le dégagement de chaleur qui accompagne constamment la dissolution du sesquichlorure de chrome peut dépendre tant de la modification moléculaire qu'il éprouve, que de la combinaison qu'il contracte avec les éléments de l'eau. On sait que les sels de sesquioxyde de chrome et les composés qui correspondent à cet oxyde présentent deux modifications isomériques qu'on distingue par deux couleurs différentes; l'une existe dans les composés de couleur verte, l'autre dans ceux qui sont violets ou de la couleur des fleurs de pêcher. Le sesquichlorure de chrome violet appartient sans doute à cette dernière modification et c'est son passage à la modification verte que signale le dégagement de chaleur qui accompagne sa dissolution. On sait que l'oxyde de chrome offre un remarquable phénomène d'incandescence quand on le soumet à la température nécessaire pour lui enlever toute son eau d'hydratation; on sait que ses caractères chimiques sont profondément modifiés à la suite de ce phénomène. On connaît enfin la belle expérience de M. Regnault, qui a vu que la transformation du soufre mou en soufre ordinaire est accompagnée d'une élévation rapide de température que cet habile chimiste attribue tant à la portion de chaleur de fusion que le soufre mou dégage en se solidifiant, qu'au changement de capacité calorifique du soufre dans cet état, laquelle est plus grande que celle du soufre dans son état ordinaire. Il est probable que le changement de capacité calorifique qu'éprouve le sesquichlorure de chrome lorsqu'il subit sa modification moléculaire, contribue aussi à l'élévation de température qui accompagne sa dissolution ou plutôt sa liquidation sous l'influence du protochlorure de chrome [Peligot. *Vide suprà*, p. 536]. »

Pelouze, qui à propos de l'analyse du sesquichlorure de chrome s'était occupé, après M. Peligot, de cette curieuse propriété, a démontré que le protochlorure d'étain peut aussi produire la solubilité du chlorure chromique.

Voici le détail de ses expériences : « J'ai dissous dans l'acide chlorhydrique $0^{gr},005$ d'étain, j'ai étendu d'eau la dissolution, à laquelle j'avais ajouté 1 gramme de sesquichlorure. Après quelque temps d'ébullition, ce sel a été dissous.

« 5 milligrammes de protochlorure d'étain cristallisé et bien dépouillé d'acide chlorhydrique libre ont également déterminé la dissolution de 1 gramme de sesquichlorure. A la température ordinaire, du jour au lendemain, le protochlorure d'étain provoque la disparition d'une proportion relativement très considérable de sesquichlorure de chrome. Après quelques heures, le mélange est déjà fortement coloré en vert, et les réactifs y indiquent beaucoup de chrome.

« Cette dissolubilité n'est pas assurément aussi prompte qu'avec le protochlorure de chrome, mais elle a lieu, comme avec ce dernier sel, dans des proportions extrêmement petites et à la température ordinaire. On a vu qu'elle pouvait être produite par la présence de 5 millièmes de protocholrure d'étain, mais elle aurait sans doute eu lieu par une bien plus faible proportion de ce sel.

« D'autres corps plus ou moins avides de chlore, tels que les protochlorures de fer, de cuivre et l'hyposulfite de soude, déterminent également la dissolubilité du

sesquichlorure, mais avec moins de facilité que le protochlorure d'étain. Les chlorures saturés de chlore, comme les chlorures alcalins, le sel ammoniac, le perchlorure d'étain, n'exercent aucune action dissolvante sur le sesquichlorure de chrome [Pelouze. *Note sur le sesquichlorure de chrome. Ann. de ch. et de ph.* (3), t. XIV, p. 251, 1845]. »

Lœwel, reprenant en 1845 l'idée, précédemment développée par M. Chevreul, que l'hydrate de sesquioxyde de chrome Cr^2Cl^3, 9HO pouvait être considéré comme un chlorhydrate de sesquioxyde, de formule Cr^2O^3, 3HCl, 6HO, fut amené à donner une théorie de l'action du protochlorure sur le sesquichlorure de chrome. Il pense que le protochlorure de chrome agit sur le sesquichlorure par son affinité considérable pour le chlore ; qu'il lui en enlève le tiers pour se transformer lui-même en chlorhydrate de sesquioxyde, en produisant une quantité de protochlorure précisément égale à celle employée pour engager l'action dissolvante ; que le protochlorure ainsi formé agit sur une nouvelle quantité de sesquichlorure, et que de proche en proche la réaction s'établit sur la masse entière de ce dernier sel. Il se passerait donc dans ce cas, un phénomène analogue à celui que l'on remarque dans les chambres de plomb. Le bioxyde d'azote convertit en acide sulfurique des quantités d'acide sulfureux tout à fait en dehors, par leur masse, des proportions chimiques [Lœwel. *Comptes rendus,* 23 avril 1845].

A cette théorie de Lœwel, M. Peligot répondit :

« Cette explication ne me paraît nullement admissible, par la raison qu'il n'est pas possible de comprendre comment un corps avide de chlore peut, en absorbant du chlore, se régénérer sous l'influence des affinités et des éléments qui viennent d'opérer sa décomposition. Je ferai remarquer que si j'avais observé le fait de l'action dissolvante du protochlorure d'étain sur le sesquichlorure de chrome, je l'aurais envisagé comme venant à l'appui du rôle exceptionnel que j'attribue au protochlorure de chrome : il me semble, en effet, fort simple d'admettre que le protochlorure d'étain commence par enlever du chlore au sesquichlorure de chrome, et qu'il produit, par conséquent, une quantité de protochlorure de chrome qui, tout en étant infiniment petite, suffit néanmoins pour déterminer la dissolubilité immédiate de toute la masse de sesquichlorure de chrome [*Sur les chlorures de chrome,* par M. Peligot. *Ann. de ch. et de ph.* (3), t. XVI, p. 303, 1846]. »

Nous devons ajouter que cette solubilité du sesquichlorure de chrome dans l'eau n'est pas déterminée seulement par les protochlorures de chrome et d'étain. M. Moissan a démontré [*Ann. de ch. et de ph.* (5), t. XXV] que le protochlorure et le protobromure de chrome jouissaient de la même propriété à l'égard de l'un quelconque des persels haloïdes du chrome : sesquichlorure, sesquibromure ou sesquiiodure. Dans des expériences inédites, nous nous sommes assuré que l'un quelconque des protosels de chrome solubles déterminait le même effet. Une parcelle d'acétate de protoxyde produit la solubilité du sesquichlorure de chrome dans l'eau. Il en est de même du sulfate de protoxyde de chrome.

Ces faits viennent donc étendre cette action curieuse exercée par moins d'un millième d'un sel de protoxyde de chrome sur la solubilité des perchlorure, perbromure et periodure de chrome.

SESQUICHLORURE DE CHROME HYDRATÉ

Préparation. — On peut obtenir une solution de sesquichlorure de chrome :

1° En dissolvant dans l'eau le sesquichlorure de chrome au moyen d'une petite quantité d'un sel de protoxyde de chrome. Cette dissolution se produit toujours avec un dégagement de chaleur assez considérable ;

2° En traitant l'hydrate de sesquioxyde, aussi exempt que possible d'alcali, par l'acide chlorhydrique ;

3° Par l'action de l'acide chlorhydrique sur un chromate alcalin. On traite 50 grammes de bichromate de potasse par 150 à 160 grammes d'acide chlorhydrique fumant, étendu de 500 centimètres cubes d'eau, à laquelle on ajoute 20 à 25 grammes d'alcool ; quand la réaction est terminée, on évapore la liqueur jusqu'à l'état sirupeux, pour en chasser l'excès d'alcool, d'acide acétique et l'aldéhyde qui se sont formés. Cette liqueur, lorsqu'elle est concentrée, dépose à l'état de chlorure la plus grande partie de la potasse contenue dans le bichromate. On sépare l'eau mère sirupeuse verte, on l'étend d'une quantité convenable d'eau, et l'on obtient ainsi une dissolution de sesquichlorure de chrome légèrement acide, renfermant une certaine quantité de chlorure de potassium [Henri Lœwel. *Sur l'action que le zinc et le fer exercent sur les dissolutions des sels de sesquioxyde de chrome. Ann. de ch. et de ph.* (3), t. LX, p. 54, 1854] ;

4° De l'acide chromique cristallisé, exempt d'acide sulfurique, est traité dans un ballon muni d'un réfrigérant par un excès d'acide chlorhydrique. Il se dégage du chlore en abondance, un peu d'acide chlorochromique, lorsque le liquide est concentré, et il reste enfin une solution de sesquichlorure de chrome ;

5° En faisant agir de l'acide chlorhydrique étendu mélangé d'une petite quantité d'alcool sur le chromate de plomb ou le chromate d'argent. On maintient le tout à l'ébullition jusqu'à ce que le liquide soit devenu d'un beau vert, on laisse refroidir et l'on filtre.

Propriétés. — La solution verte du sesquichlorure de chrome obtenue dans ces conditions peut fournir, lorsqu'on la fait évaporer sur l'acide sulfurique, des cristaux très solubles d'un hydrate dont la formule brute serait $Cr^2Cl^3, 12HO$ [Möberg, Peligot].

Si la dessication a lieu à la température de 100 degrés, on obtient un hydrate à 9 équivalents d'eau $Cr^2Cl^3, 9HO$.

Enfin, si l'on abandonne ces hydrates dans le vide sec pendant plusieurs mois, une partie de l'eau est encore enlevée et l'on obtient un chlorure de formule $Cr^2Cl^3, 6HO$.

Ce dernier hydrate forme une masse verte, amorphe, déliquescente, soluble dans l'eau avec dégagement de chaleur et soluble dans l'alcool. Maintenue à une température supérieure à 100 degrés, elle se décompose en dégageant de l'acide chlorhydrique ainsi que nous le verrons à propos des oxychlorures. Chauffée dans un courant de chlore à 250 degrés, elle se dessèche complètement et fournit le sesquichlorure anhydre Cr^2Cl^3, insoluble dans l'eau.

Le chlorure de chrome hydraté n'existe pas seulement sous la modification verte; comme tous les sels de chrome, il peut fournir une modification d'un bleu violacé, que l'on obtient facilement en traitant une solution de sulfate de chrome bleu $Cr^2O^3, 3SO^3$ par excès de chlorure de baryum [Henri Lœwel. *Observations sur quelques sels de chrome. Ann. de ch. et de ph.* (3), t. XIV, p. 245, 1845]. En filtrant on obtient une solution violette qui, par l'ébullition, se transforme rapidement en chlorure hydraté vert.

La solution bleue de sesquichlorure de chrome, traitée par l'azotate d'argent, laisse précipiter tout le chlore qu'elle renferme à l'état de chlorure d'argent. Mais, par une exception singulière, la solution verte de sesquichlorure en présence de l'azotate d'argent ne laisse d'abord précipiter que les deux tiers du chlore qu'elle contient. Ce fait curieux, dont on doit la découverte à M. Peligot, permit à ce savant de donner les formules raisonnées de quelques oxychlorures de chrome.

Le sesquichlorure de chrome hydraté forme, avec les chlorures alcalins, des composés que l'on obtient en traitant les bichromates alcalins par un grand excès d'acide chlorhydrique auquel on ajoute une petite quantité d'alcool. La liqueur, soumise à l'évaporation, abandonne une masse violette, incristalisable, représentée par la formule MCl, Cr^2Cl^3; ce chlorure double se dissout dans l'eau qu'il colore en rouge foncé; mais cette dissolution verdit très rapidement et dépose, par l'évaporation spontanée, des cristaux de chlorure alcalin, tandis que le sesquichlorure de chrome reste sous la forme d'une masse sirupeuse verte. Si l'on ajoute de l'acide chlorhydrique au mélange et qu'on l'évapore à sec, le premier sel double se reproduit. Ces chlorures doubles, décomposables par l'eau, sont analogues aux composés fournis par le chlorure d'aluminium.

La solution de sesquichlorure de chrome se décompose par la dialyse et fournit un liquide ne renfermant plus que 1,5 d'acide pour 98,5 de sesquioxyde [Graham.]

Action du zinc, du fer et de l'étain sur la solution de sesquichlorure de chrome.

L'action que ces trois métaux exercent sur la solution de sesquichlorure de chrome a été étudiée par M. Lœwel et ses recherches ont été insérées aux *Annales de chimie et de physique*, en 1854.

En dissolvant le sesquichlorure de chrome vert cristallisé $Cr^2Cl^3, 12HO$, ne contenant pas d'acide chlorhydrique libre, dans trois à cinq fois son poids d'eau, et versant cette solution sur des grenailles de zinc distillé placées dans un vase fermé, portant un tube de dégagement, on ne tarde pas à recueillir de l'hydrogène. Quelques heures plus tard, le dégagement diminue; la solution verte tourne au vert bleuâtre et finit par prendre une belle couleur bleue, tandis qu'il s'en sépare des flocons gélatineux, verts, qui se tassent peu à peu. Cette solution, ainsi que nous l'avons vu plus haut, est un mélange de protochlorure de chrome et de chlorure de zinc.

Si, au lieu d'arrêter l'opération lorsque la liqueur limpide a pris une couleur d'un bleu pur, on laisse la dissolution de protochlorure de chrome en contact avec le zinc, le dégagement d'hydrogène continue. Ce dégagement est très lent aux basses

températures voisines de o degré, plus rapide à celles de 20 à 25 degrés. On remarque quelque temps après, lorsque le précipité vert foncé s'est tassé, que la dissolution commence à déposer une poudre de couleur grise. Ce dépôt pulvérulent augmente lentement de volume, à mesure que le léger dégagement d'hydrogène continue. La liqueur bleue, tout en conservant sa belle nuance azurée, s'éclaircit peu à peu, et après quatre à six mois, et quelquefois plus, elle est tout à fait décolorée.

En débouchant alors la fiole on trouve que cette liqueur incolore ne contient plus de chrome, mais uniquement du chlorure de zinc. La poudre légère qui s'est déposée au fond du ballon, lavée et séchée, a une couleur grise. D'après les recherches de Lœwel ce serait un oxychlorure de chrome hydraté.

Si l'on répète la même expérience en remplaçant le zinc par du fer, il se produit encore un dégagement lent et régulier de gaz hydrogène, mais la solution reste verte et ne fournit pas de dépôt. Après un certain nombre de jours (quinze à trente selon la température), le liquide se prend en une masse gélatineuse verte, formée par un sel basique hydraté de sesquioxyde de chrome. Quelle que soit la durée de l'expérience, on n'obtient pas de protochlorure de chrome.

Voici dans quels termes Lœwel rend compte des expériences entreprises pour étudier l'action de l'étain sur une solution de sesquichlorure de chrome : « J'ai démontré que la solution de protochlorure de chrome versée dans une solution de protochlorure d'étain y produit immédiatement un précipité d'étain métallique pulvérulent, en s'emparant de son chlore pour passer à l'état de sesquichlorure de chrome. D'après cela, il était à supposer que l'étain serait sans action sur les solutions de sesquichlorure de chrome. Il n'en est cependant pas tout à fait ainsi, au moins dans les circonstances dont je vais parler.

« J'ai mis dans une fiole de l'étain en grenaille, sur lequel j'ai versé une dissolution de sesquichlorure de chrome vert cristallisé, ne contenant pas d'excès d'acide. Après avoir bouché la fiole avec un bouchon muni d'un tube de verre recourbé pour pouvoir recueillir le gaz, je l'ai chauffée et j'ai fait bouillir la dissolution pendant dix à douze minutes. Il ne s'est pas dégagé d'hydrogène et la dissolution est restée verte. Pensant qu'il n'y avait aucune réaction entre l'étain et le sel chromique, j'ai ôté la fiole de dessus la lampe, je l'ai débouchée et j'ai versé la liqueur dans une capsule. Je fus alors bien étonné de voir que cette liqueur devenait miroitante par l'effet d'une foule de petites paillettes métalliques qui s'y formaient. C'était de l'étain métallique en poudre qu'elle déposait; or, cet étain n'avait pu se dissoudre qu'en enlevant du chlore au sesquichlorure de chrome.

« Pour mieux étudier cette réaction et éviter tout contact avec l'air, j'ai versé dans des tubes de verre, fermés à une extrémité, des solutions de sesquichlorure de chrome pur, plus ou moins étendues; j'ai scellé ces tubes à la lampe, après avoir introduit dans chacun une lame d'étain, et je les ai plongés dans l'eau bouillante pendant quinze à vingt minutes. Après les en avoir retirés, j'ai vu qu'en se refroidissant les liqueurs déposaient aussi de l'étain métallique en poudre qui se redissolvait de nouveau en grande partie lorsque je replongeais les tubes dans l'eau bouillante, et se précipitait encore par l'effet de leur refroidissement.

« J'ai laissé quelques-uns de ces tubes dans l'eau bouillante pendant plusieurs heures; les dissolutions n'ont jamais pris la couleur bleue du protochlorure de

chrome, et il ne m'a pas paru que la quantité d'étain en poudre qu'elles déposaient en se refroidissant, fût beaucoup plus considérable que lorsque les tubes n'avaient été exposés que pendant vingt à vingt-cinq minutes à la température de 100 degrés. »

Il résulte des expériences que j'ai faites, qu'à mesure que la température augmente, et surtout lorsqu'elle s'élève à 100 degrés, l'étain enlève du chlore au sesquichlorure de chrome, mais il paraît que, dès qu'il s'est formé une certaine quantité de protochlorure de chrome et de protochlorure d'étain dans la solution, la réaction s'arrête, quoique l'étain soit encore en présence d'une grande quantité de sesquichlorure de chrome non décomposé. Lorsque ensuite la température vient à baisser, les affinités changent ; le protochlorure de chrome formé reprend au protochlorure d'étain son chlore, pour repasser à l'état de sesquichlorure de chrome et l'étain métallique se précipite à l'état pulvérulent [Henri Lœwel. *Note sur l'action que le zinc et le fer exercent sur les dissolutions des sels de sesquioxyde de chrome. Ann. de ch. et de ph.* (3), t. XL, p. 42, 1854].

OXYCHLORURES DE CHROME

Möberg a examiné le premier les produits que peut fournir le sesquichlorure de chrome hydraté lorsqu'on le chauffe graduellement, et, d'après ses recherches [*Journal für prakt. Chem.*, t. XXIX, 1843], il existerait les oxychlorures suivants :

Oxychlorure quadrichromique (Cr^2O^3, $4Cr^2Cl^3$, 24HO). — On obtient ce composé en évaporant le sesquichlorure de chrome hydraté et en le maintenant ensuite à une température de 120 degrés, jusqu'à ce que son poids reste constant. Il se dégage de l'eau et de l'acide chlorhydrique ; une partie du chlorure se change en oxyde aux dépens de l'eau. Cet oxychlorure est vert, déliquescent et entièrement soluble dans l'eau.

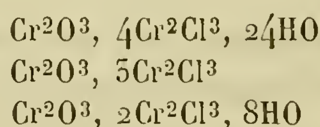
Oxychlorure trichromique (Cr^2O, $^33Cr^2Cl^3$). — On prépare ce corps en chauffant au-dessus de 200 degrés le chlorure chromique hydraté à l'abri de l'air. A 170 degrés la masse commence à se boursoufler en perdant de l'eau et de l'acide chlorhydrique. Lorsque cette augmentation de volume a cessé, on peut élever la température jusqu'à 200 degrés sans qu'il se produise aucun changement. Mais à partir de cette température, il se dégage à nouveau de l'acide chlorhydrique et il reste en dernier lieu un résidu gris. Cette matière est un mélange de deux oxychlorures dont l'un se dissout dans l'eau en lui communiquant une couleur verte, et dont l'autre, insoluble dans ce liquide, se présente sous la forme d'une poudre rouge assez dense. Cette solution d'un vert foncé, ainsi qu'une poudre bleue qui se trouve en suspension, constituent, d'apres Möberg, l'oxychlorure Cr^2O^3, $3Cr^2Cl^3$.

Oxychlorure bichromique (Cr^2O^3, $2Cr^2Cl^3$). — Ce composé est la poudre rouge dont il vient d'être question. Il est anhydre et se dissout peu à peu dans l'eau avec une couleur verte. On peut aussi préparer cet oxychlorure en mainte-

nant à 150 degrés le sesquichlorure hydraté, et en l'agitant constamment jusqu'à ce qu'il ne change plus de poids. Il reste alors une substance d'un rouge gris qui renferme 8 équivalents d'eau. Elle se dissout lentement mais entièrement dans l'eau. La même combinaison se produit lorsque la solution de protochlorure de chrome s'oxyde en présence de l'air. Nous verrons plus loin que M. Peligot assigne à l'oxychlorure formé dans ces conditions la formule Cr^2OCl^2 qui, triplée, donne $Cr^6O^3Cl^6$, ce qui est justement la formule brute de l'oxychlorure de Möberg, $Cr^2O^3, 2Cr^2Cl^3$.

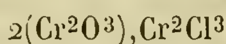
Bioxychlorure chromique [$2 (Cr^2O^3)Cr^2Cl^3$]. — On l'obtient en chauffant lentement l'hydrate de sesquichlorure de chrome dans un creuset de platine muni de son couvercle, à une température de 500 à 600 degrés. On peut encore le préparer en plaçant le même chlorure dans une cornue de verre que l'on porte au rouge sombre. C'est une masse verdâtre insoluble dans l'eau. Si l'on chauffe à une température un peu plus faible, il se produit une matière rouge cristalline que Berzélius regarde comme un oxychlorure chromique devant avoir pour formule Cr^2O^3, Cr^2Cl^3.

En résumé, Möberg a décrit les oxychlorures suivants :



$$Cr^2O^3, 4Cr^2Cl^3, 24HO$$
$$Cr^2O^3, 3Cr^2Cl^3$$
$$Cr^2O^3, 2Cr^2Cl^3, 8HO$$

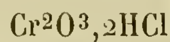
formés par la combinaison du sesquioxyde de chrome avec 2, 3 ou 4 équivalents de sesquichlorure. A cette série Möberg ajoute l'oxychlorure



$$2(Cr^2O^3),Cr^2Cl^3$$

qui renfermerait 2 équivalents de sesquioxyde pour 1 de sesquichlorure.

Peu de temps après ces recherches, Lœwel, étudiant le composé d'un gris rosé auquel Möberg avait donné pour formule $Cr^2O^3, 2Cr^2Cl^3, 8HO$, le représenta comme une combinaison d'acide chlorhydrique et de sesquioxyde de chrome, comme un chlorhydrate de sesquioxyde. Il lui donna donc la formule la plus simple :

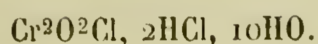


$$Cr^2O^3,2HCl$$

en négligeant une petite quantité d'eau en excès. Cette formule est plus en harmonie avec le mode de production et les propriétés de cette substance que celle indiquée par Möberg. Nous devons rappeler que c'est M. Chevreul qui, le premier, proposa de considérer la solution de sesquichlorure de chrome comme un chlorydrate de sesquioxyde de chrome.

Nous avons vu plus haut que M. Peligot avait obtenu un oxychlorure de formule Cr^2OCl^2 en laissant le protochlorure de chrome hydraté en présence de l'oxygène.

De plus, c'est à ce savant que l'on doit cette curieuse observation, qu'une solution de sesquichlorure de chrome ne laisse précipiter à froid que les deux tiers de son chlore en présence d'un excès d'azotate d'argent. Partant de ce fait, M. Péligot représente l'hydrate cristallisé de sesquichlorure de chrome $Cr^2Cl^3, 12HO$, par la formule


$Cr^2O^2Cl, 2HCl, 10HO$.

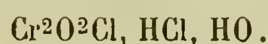
Dans ce composé, le chlore de l'oxychlorure Cr^2O^2Cl ne serait pas précipité par l'azotate d'argent tandis que tout le chlore des 2 équivalents d'acide chlorhydrique le serait à froid.

D'après M. Peligot, quand on chauffe des cristaux de sesquichlorure de chrome hydraté $Cr^2Cl^3, 12HO$ dans une étuve à l'huile, on remarque qu'ils laissent dégager de l'eau et de l'acide chlorhydrique. Sous l'influence d'une température maintenue entre 150 et 200 degrés, ils se transforment en une masse très spongieuse, offrant un volume plus considérable que celui qu'ils occupaient primitivement. Cette masse est d'une couleur gris lilas, elle absorbe avec avidité l'humidité de l'air et elle se dissout dans l'eau avec dégagement de chaleur; sa dissolution est verte et présente les caractères ordinaires des sels de sesquioxyde de chrome.

L'oxychlorure obtenu dans ces conditions était identique à celui qu'avait obtenu Möberg et auquel ce savant avait donné pour formule, $Cr^2O^3, 2Cr^2Cl^3, 8HO$. Nous avons déjà vu que Lœwel avait proposé pour le même composé la formule $Cr^2O^3, 2HCl$. Ainsi, voilà le même oxychlorure étudié à la fois par Möberg, par Lœwel et par M. Peligot. Les analyses de ces savants concordent, mais chacun d'eux propose une formule différente.

Voici ce que dit M. Peligot à ce sujet : « J'ai cherché à obtenir ce composé gris lilas dans un grand état de pureté, en maintenant longtemps à 200 degrés les cristaux verts dont j'ai parlé, en faisant dissoudre dans l'eau la masse spongieuse qui en résulte et en chauffant de nouveau, à la même température, le résidu de l'évaporation de cette seconde liqueur. Mon but était d'éliminer tout l'acide chlorhydrique et toute l'eau que ce produit pouvait perdre. L'analyse de ce corps a donné 47,4 de chlore et 53,1 d'oxyde de chrome. Ces résultats s'accordent avec ceux de MM. Möberg et Lœwel; ils conduisent à une formule qui me paraît devoir être préférée à celles qui ont été proposées par ces chimistes, et qui rend compte tant du mode de production de cette matière que de la propriété qu'elle possède, de même que le sel vert cristallisé dont elle provient, de ne laisser précipiter qu'une partie de son chlore, quand on verse dans sa dissolution froide un excès d'azotate d'argent.

« Cette formule est la suivante :


Cr^2O^2Cl, HCl, HO.

« Ce corps, soumis à l'action de l'hydrogène à une température rouge, donne naissance à de l'acide chlorhydrique, et laisse, comme résidu, du sesquioxyde de chrome. Chauffé dans un courant d'acide carbonique sec, il fournit d'abord de l'eau, de l'acide chlorhydrique et le même oxyde ; mais l'acide qui se dégage produit une certaine quantité de cristaux violets de sesquichlorure, en réagissant sur une portion non encore décomposée de la substance elle-même.

« J'ai fait quelques expériences dans le but d'isoler le composé Cr^2O^2Cl qui correspond au sesquioxyde et au sesquichlorure de chrome, et qui est à ces corps ce que l'acide chlorochromique CrO^2Cl est à l'acide chromique CrO^3.

« En mettant la dissolution de sesquichlorure de chrome $Cr^2O^2Cl, 2HCl, 10HO$ en contact avec un alcali, celui-ci ne précipite l'oxyde de chrome qu'autant qu'on en

ajoute une quantité qui dépasse 2 équivalents. En employant la baryte et en ajoutant cette base jusqu'à ce que le précipité qu'elle tend à produire ne se redissolve plus par le temps ou par l'agitation, on obtient, en évaporant la liqueur qui se maintient verte et limpide, du chlorure de baryum et un oxychlorure de chrome qui est très soluble dans l'alcool ; comme le chlorure de baryum n'est pas soluble dans ce liquide, on sépare ainsi ces deux sels et l'on obtient le premier sous la forme d'une substance verte, résineuse, déliquescente, par l'évaporation dans le vide de la liqueur alcoolique. Ce corps, après avoir été desséché à 120 degrés, se gonfle quand on le met en contact avec l'eau, et se dissout avec lenteur; son analyse conduit à la formule



$$Cr^2O^2Cl,\ 5HO.$$

« J'ai obtenu par une autre méthode, ce même produit ; c'est en saturant par l'oxyde de chrome hydraté les 2 équivalents d'acide chlorhydrique de la dissolution de sesquichlorure de chrome. Il faut seulement que cette liqueur soit maintenue pendant fort longtemps en contact, à la température de son ébullition, avec un grand excès de cet hydrate. On sépare celui-ci au moyen du filtre, et l'évaporation dans le vide sec de la liqueur verte fournit une masse déliquescente qui a donné à l'analyse 23,9 de chlore et 51,8 de sesquioxyde de chrome. La formule



$$Cr^2O^2Cl,\ 5HO$$

donne 51,8 d'oxyde de chrome et 23,8 de chlore. Malgré cet accord, je ne considère pas la quantité d'eau contenue dans ce composé comme fixée d'une manière définitive, mais le point essentiel est le rapport du chlore au métal, rapport sur lequel il ne peut rester aucun doute.

« Ce même chloroxyde prend naissance par le conctact de l'acide chlorhydrique dilué avec l'hydrate de chrome en excès; il faut aussi que la liqueur soit maintenue à l'ébullition pendant longtemps. Si l'on opère à froid, la dissolution de l'oxyde ne se fait qu'avec une extrême lenteur, et le composé, qui tend à se produire dans cette circonstance, paraît être Cr^2O^3Cl, HCl, Aq ; tel est au moins le rapport du chlore au métal que j'ai trouvé dans cette liqueur.

« Ces observations me paraissent compléter la série des composés chlorés et oxygénés intermédiaires entre le sesquioxyde et le sesquichlorure de chrome ; cette série ne présente plus de lacune, ainsi qu'on peut le voir par le tableau suivant :

Cr^2O^3. — Sesquioxyde de chrome.

$Cr^2O^2Cl + Aq$. — Oxychlorure de chrome (résultant de l'action de l'oxyde de chrome hydraté sur la dissolution bouillante de sesquichlorure).

$Cr^2OCl^2 + Aq$. — Oxychlorure provenant de l'oxydation du protochlorure de chrome CrCl.

Cr^2Cl^3. — Sesquichlorure de chrome.

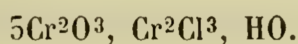
« A ces composés il faut ajouter ceux qui résultent de la combinaison de l'acide chlorhydrique avec l'oxychlorure Cr^2O^2Cl savoir :

$Cr^2O^2Cl, 2HCl, 10HO$. — Cristaux verts fournis par l'évaporation d'une dissolution de sesquichlorure de chrome.

Cr^2O^2Cl, HCl, HO. — Produit gris lilas obtenu en chauffant à 200 degrés le composé précédent.

Nous voyons donc, par tout ce qui précède, que Möberg considère les oxychlorures de chrome comme formés par l'union du sesquioxyde et du sesquichlorure; Lœwel, comme des combinaisons d'acide chlorhydrique et de sesquioxyde, et M. Peligot comme des produits de substitution obtenus par l'action du chlore sur l'oxyde Cr^2O^3. Les expériences de M. Peligot s'appuient sur un fait important découvert par lui, c'est la précipitation incomplète du chlore de certains de ces composés. Nous pensons que cette intéressante question des oxychlorures de chrome mériterait de nouvelles recherches.

Aux expériences signalées plus haut nous devons ajouter que M. Béchamp, en laissant en présence pendant plusieurs mois une solution de sesquichlorure et de l'hydrate de sesquioxyde de chrome, a obtenu un oxychlorure que la dessication amène à l'état de masse gommeuse et auquel il attribue la formule



$$5Cr^2O^3, Cr^2Cl^3, HO.$$

Enfin nous terminerons ce chapitre par l'étude du plus important des oxychlorures de chrome, le composé CrO^2Cl.

ACIDE CHLOROCHROMIQUE (CrO^2Cl)

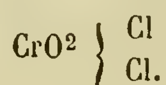
Historique. — Unverdorben a montré, le premier, que les combinaisons les plus oxygénées de quelques métaux sont transformées en fluorures volatils lorsqu'on mélange leurs combinaisons salines avec du fluorure de calcium, et que l'on traite le tout par l'acide sulfurique concentré. Il a obtenu de cette façon un fluorure gazeux de chrome. Berzélius [*Jahresbericht*, 6e année, p. 131] prépara de la même manière un chlorure de chrome en traitant par l'acide sulfurique un mélange de chromate de potasse et de sel marin, mais il n'étudia pas les propriétés de ce chlorure.

Sans avoir eu connaissance des recherches d'Unverdorben, M. Dumas, vers la même époque, fut amené à découvrir un corps similaire obtenu par l'action de l'acide sulfurique sur un mélange de manganate de potasse et de chlorure de sodium [Dumas. *Ann. de ch. et de ph.* (2), t. XXXI, p. 433, 1826. — *Note sur un chlorure de manganèse remarquable par sa volatilité, Ann. de ch. et de ph.* (2), t. XXXVI, p. 81, 1827].

Ces composés furent regardés au moment de leur découverte comme des perchlorures. Thompson envisagea, le premier, le corps obtenu par Berzélius comme une combinaison d'acide chromique et de chlore, comme un oxychlorure de chrome. Il lui donna le nom de *chlorochromic acid* [Thompson. *Philosophical Transaction for* 1827]. Mais l'analyse de Thompson était inexacte et ce fut Henri Rose qui dé-

montra que la combinaison chromée de Berzélius était bien un oxychlorure auquel il assigna la formule $2CrO^3, CrCl^3$ qui n'est que le multiple par 3 de CrO^2Cl [Henri Rose. *Ann. de Pogg.* et *Ann. de ch. et de ph.* (2), t. LXI, p. 94].

Walter, après une étude détaillée de l'acide chlorochromique, le regarda comme de l'acide chromique dans lequel 1 équivalent d'oxygène serait remplacé par 1 équivalent de chlore, CrO^2Cl. Le radical hypothétique CrO^2 de l'acide chromique serait alors combiné au chlore et si l'on emploie pour exprimer cette interprétation des formules atomiques, l'acide chlorochromique devient la dichlorhydrine chromique.



$$CrO^2 \left\} \begin{matrix} Cl \\ Cl. \end{matrix} \right.$$

[Walter. *Sur le bichromate de perchlorure de chrome. Ann. de ch. et de ph.* (2), t. LXVI, p. 387, 1837.]

Les propriétés de ce composé ont été décrites par Berzélius, M. Dumas, Thompson, Henri Rose, Walter, et plus récemment son action sur quelques matières organiques a été étudiée avec beaucoup de soin par M. Etard.

Formation. — L'acide chlorochromique se produit :

1° Par l'action du chlore sur l'acide chromique ou un chromate sec;

2° En faisant réagir l'acide chlorhydrique sur l'acide chromique. La préparation indiquée par Berzélius repose sur cette action;

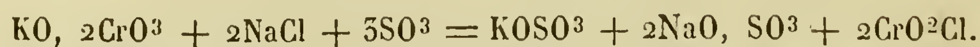
3° En maintenant le sesquichlorure de chrome dans l'oxygène sec à la température de 440 degrés;

4° Par l'action d'un acide sur un chlorochromate.

Préparation. — Berzélius conseille de préparer l'acide chlorochromique de la façon suivante : On fait fondre un mélange de 10 parties de sel marin décrépité et de 16,9 de bichromate de potasse dans un creuset ordinaire; on concasse la masse fondue en gros morceaux, on introduit ceux-ci dans une cornue à long col munie d'un récipient refroidi et l'on verse dessus 30 parties d'acide sulfurique concentré ou plutôt fumant. Il se manifeste sur-le-champ une réaction si violente que l'oxychlorure de chrome se produit en peu d'instants et passe à la distillation sans application de chaleur extérieure. Ce qui distille ensuite lorsque l'on chauffe est souillé d'une combinaison d'acide sulfurique.

M. Etard, qui a préparé une assez grande quantité d'acide chlorochromique, a fourni sur cette réaction des détails importants.

« Le maximum de rendement est obtenu quand on se place dans les conditions indiquées par l'équation suivante :



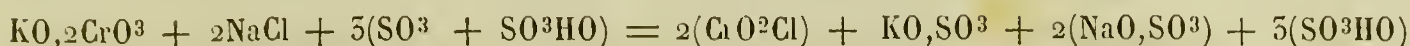
$$KO, 2CrO^3 + 2NaCl + 3SO^3 = KOSO^3 + 2NaO, SO^3 + 2CrO^2Cl.$$

« Il n'y a pas alors de formation d'eau qui puisse troubler la réaction.

« Afin de remplir pratiquement cette condition, il faut employer l'acide sulfurique fumant de Nordhausen, ainsi que le faisait Berzélius, et, dans ce cas, en prendre une quantité telle qu'elle renferme la dose d'acide anhydre exigée par la théorie.

Si l'on admet que cet acide renferme $SO^3 + SO^3HO$, on voit que 3 équivalents suffiront et que, l'acide sulfurique monohydraté restant n'ayant aucune raison d'intervenir, il ne pourra se former d'eau nuisible.

« On n'a donc qu'à mettre en œuvre les quantités indiquées par la nouvelle équation qui suit :

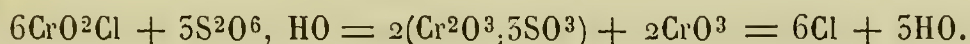


$$KO,2CrO^3 + 2NaCl + 3(SO^3 + SO^3HO) = 2(CrO^2Cl) + KO,SO^3 + 2(NaO,SO^3) + 3(SO^3HO)$$

et en faisant le traitement dans un ballon de 4 à 5 litres, on arrive en quelques opérations à obtenir plusieurs litres d'acide chlorochromique. Pendant la distillation de cet acide, il ne cesse de se dégager du chlore; aussi faut-il surveiller la réaction afin de l'interrompre dès que, vers la fin, le contenu du ballon commence à mousser.

« Par le moyen que je viens d'indiquer, on recueille couramment 750 grammes d'acide chlorochromique par kilogramme de bichromate de potasse employé ou 70 pour 100 du rendement théorique.

« Quoi que j'aie pu faire, je n'ai pu dépasser ces chiffres en raison de la perte de chlore gazeux et de chrome qui passe dans les résidus, en vertu d'une réaction secondaire qui se représente comme suit :



$$6CrO^2Cl + 3S^2O^6, HO = 2(Cr^2O^3,3SO^3) + 2CrO^3 = 6Cl + 3HO.$$

« De fait, outre le dégagement de chlore, on trouve dans le ballon après la distillation, un magma vert jaune dans lequel on constate facilement le sulfate de chrome et l'acide chromique.

« Je me suis assuré en outre, par une réaction spéciale que, conformément à mon équation, l'acide chlorochromique distillé sur l'acide sulfurique fumant se transforme rapidement en chlore, acide chromique et sulfate chromique. Le mélange chauffé, donne lieu à un courant continu et abondant de chlore.

« La préparation de l'acide chlorochromique, ayant lieu dans les meilleures conditions théoriques, est donc encore limitée dans ses rendements par une réaction inverse, dont on ne peut éviter les conséquences qu'en conduisant l'opération aussi rapidement que possible. C'est une question de vitesse de réaction [Etard. *Sur le rôle oxydant de l'acide chlorochromique. Ann. de ch. et de ph.*, t. XXII, p. 218]. »

On peut encore préparer l'acide chlorochromique en faisant passer un courant de chlore sur de l'acide chromique sec ou sur des chromates de plomb ou de baryte bien privés d'eau. Cette réaction, qui commence à la température ordinaire, se fait avec la plus grande facilité [H. Moissan].

Mais nous pensons que le meilleur procédé pour obtenir l'acide chlorochromique pur est le suivant. On place dans une cornue tubulée du bichromate de chlorure de potassium $KCl, 2CrO^3$, sel préparé pour la première fois par M. Peligot et qui se produit très facilement par l'action de l'acide chlorhydrique sur le bichromate de potasse. Au col de la cornue est adapté un ballon refroidi. On fait arriver par la tubulure de la cornue de l'acide sulfurique monohydraté, que l'on ne doit pas employer en trop grand excès. On chauffe légèrement, et il se dégage d'abondantes fumées rouges se condensant en un liquide très limpide, et présentant sans

aucune rectification le point d'ébullition de l'acide chlorochromique. Il faut avoir soin, pendant cette préparation, de faire traverser l'appareil par un courant d'acide carbonique sec.

Constantes physiques. — L'acide chlorochromique est un liquide d'une belle couleur rouge fournissant une vapeur d'un jaune rouge dans les conditions ordinaires de température et de pression; sa densité est 1,71 à 21 degrés. Il entre en ébullition à 118 degrés sous la pression de 760 et d'après Thorpe à 116° 8 sous une pression de 755. Sa densité de vapeur est 5,548.

Si l'on introduit les fumées, très abondantes, fournies par l'acide chlorochromique en présence de l'air, dans la flamme d'un brûleur Bunsen, cette flamme prend beaucoup d'éclat. Son examen spectroscopique indique dix-sept raies caractéristiques dont trois violettes, trois vertes, une jaune, trois orangées et deux rouges. Lorsqu'on fait arriver dans l'intérieur du brûleur un mélange d'oxygène et de vapeurs d'acide chlorochromique, les raies du spectre sont tellement brillantes que l'œil peut à peine en supporter l'éclat. Les raies violettes apparaissent alors avec beaucoup de netteté. Le chrome et le chlorure de chrome introduits dans la flamme ne produisent rien de semblable [Gottschalk et Dreshchel. *Journal für prakt. Chem.*, 1863, t. LXXXIX].

Action de la lumière et de la chaleur. — Sous l'action de la lumière, l'acide chlorochromique est décomposé. Il se forme dans ce cas, ainsi que l'a démontré M. Etard, du bioxyde de chrome et du chlore.

Dans un matras scellé, conservé depuis quatre ans, on a constaté la présence du chlore en le recueillant directement, et l'on a obtenu un abondant dépôt solide, brun, de bioxyde de chrome, soluble dans l'eau à la faveur des acides [Etard. *Loc. cit.*].

Si l'acide chlorochromique n'est pas exposé aux rayons lumineux, sa décomposition est beaucoup plus lente; nous estimons même qu'elle doit être nulle. Nous avons eu l'occasion de conserver dans l'obscurité pendant deux ans en tube scellé, de l'acide chlorochromique pur, et il ne s'est formé aucun dépôt de bioxyde de chrome.

L'action de la chaleur sur l'acide chlorochromique a déjà été étudiée à propos de la préparation du sesquioxyde de chrome cristallisé. A 440 degrés l'acide chlorochromique n'est pas détruit, mais au rouge il fournit un mélange de chlore, d'oxygène et d'oxyde de chrome. Si la température est modérée, on obtient un composé se rapprochant de la formule Cr^3O^4; si l'on atteint 700 à 800 degrés, on ne recueille que du sesquioxyde.

Propriétés. — En présence d'un excès d'eau, l'acide chlorochromique se décompose et fournit de l'acide chromique et de l'acide chlorhydrique.



$$CrO^2Cl + HO = CrO^3 + HCl.$$

Si l'acide chlorochromique au contraire est en excès, il se produit sans dégagement de gaz une substance d'apparence huileuse, de couleur foncée, entièrement soluble dans l'eau et dont l'analyse n'a pas été faite [H. Moissan].

Quand on mélange l'acide chlorochromique avec du chlorure de soufre, il se produit un abondant dégagement de gaz, et il se précipite du sesquichlorure de chrome.

L'acide chlorochromique détone avec le phosphore; le soufre et le mercure l'attaquent violemment.

Le trichlorure de phosphore fournit avec l'acide chlorochromique un mélange de perchlorure de phosphore, d'acide phosphorique et de sesquichlorure de chrome. Cette action se produit avec dégagement de lumière et parfois avec explosion [Michaelis, *Journal prakt. Chem.* (2), t. IV, p. 449].

Il exerce en général une action extrêmement vive sur tous les corps susceptibles de se combiner avec le chlore ou l'oxygène ; cette action tient à la facilité avec laquelle il cède la moitié de son chlore ou de son oxygène : c'est ainsi que l'hydrogène sulfuré, l'hydrogène phosphoré, l'éthylène, l'essence de térébenthine, le camphre, les huiles grasses, plusieurs sulfures métalliques, le réduisent souvent avec production de chaleur et de lumière.

Chauffé modérement en présence d'un grand excès d'hydrogène, il fournit du bioxyde de chrome CrO^2 [Schafarik. *Bull. Soc. chim.*, Paris, 1864, t. I, p. 21]. Cette expérience doit être faite avec beaucoup de précautions, car de l'hydrogène saturé de vapeurs d'acide chlorochromique détone violemment à la température du rouge sombre.

L'acide chlorochromique dissout l'iode. Il absorbe le chlore et devient alors pâteux et presque solide. Cette nouvelle matière est brune, elle perd son excès de chlore en se dissolvant dans l'eau, et l'action s'opère avec décrépitation. Elle répand dans l'air d'épaisses fumées rutilantes dont l'odeur a quelque chose de particulier qui se rapproche beaucoup de l'odeur de l'iode [Dumas. *Note sur quelques composés nouveaux. Ann. de ch. et de ph.* (2), t. XXXI, p. 433].

D'après Persoz, l'acide chlorochromique absorbe un quart de son poids d'ammoniaque et se transforme en une masse brune que M. J. Heintz regarde comme un chromate chromoso-ammonique.

Lorsque le gaz ammoniac se trouve en excès, cette combinaison se produit avec un vif dégagement de lumière [Thomson].

Si l'on fait agir l'ammoniaque sur une solution d'acide chlorochromique dans l'acide acétique glacial, il se produit de l'acétate de chrome, du chlorhydrate d'ammoniaque, de l'azote et de l'acétamide [Heintz. *Journ. prakt. Chem.* (2), t. IV, p. 212].

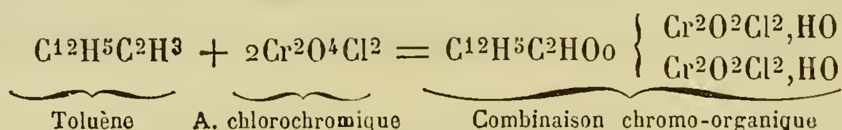
L'acide chlorochromique est soluble dans l'acide acétique glacial, mais il ne tarde pas à agir sur ce composé et à le détruire, surtout si l'on élève la température.

Son action sur le chloroforme est nulle à froid; à chaud, en vase clos, il se forme de l'oxychlorure de carbone, de l'acide chlorhydrique et un oxychlorure de chrome. Avec le sulfure de carbone, la décomposition commence à froid ; on constate après quelques jours la formation d'un produit pulvérulent chromé. A chaud, dans les mêmes conditions que le chloroforme, on obtient encore de l'oxychlorure de carbone des dérivés chromiques, des dérivés oxydés du soufre et du chlorure de soufre. On conçoit d'ailleurs que ces combinaisons varient avec les proportions relatives des corps mis en expérience [Etard. *loc. cit.*].

Action de l'acide chlorochromique sur les substances organiques. — L'acide chlorochromique réagit sur la plupart des substances organiques connues, ce qui était à prévoir, ce corps participant aux propriétés oxydantes de l'acide chromique dont il dérive, et à celle du chlore qu'il contient.

M. Etard s'est occupé dans ces dernières années d'appliquer cette réaction à la transformation régulière de quelques composés organiques, et il est arrivé à donner ainsi une méthode générale de formation des aldéhydes, des acétones et des quinones. En même temps ce chimiste est parvenu à élucider le mécanisme fort compliqué de la réaction. Pour donner une idée nette du rôle de l'acide chlorochromique en chimie organique nous choisirons un exemple typique : celui de l'action réciproque de l'acide chlorochromique et du toluène.

Dans une première phase, l'acide chlorochromique se combine simplement au toluène dans les rapports de 1 de toluène à 4 d'acide. Il se fait ainsi, selon M. Etard, une sorte de double décomposition interne, faisant passer une partie de l'oxygène du composé minéral sur le corps organique, tandis que l'hydrogène de celui-ci se fixe partiellement sur le corps minéral. En traduisant en équivalents les formules de l'auteur, nous exprimerons la première phase par l'équation suivante :



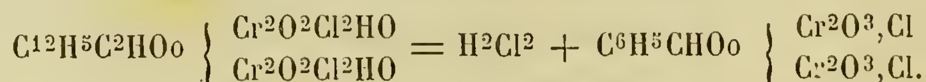
$$\underbrace{\mathrm{C^{12}H^5C^2H^3}}_{\text{Toluène}} + \underbrace{\mathrm{2Cr^2O^4Cl^2}}_{\text{A. chlorochromique}} = \underbrace{\mathrm{C^{12}H^5C^2HOo}\left\{\begin{matrix}\mathrm{Cr^2O^2Cl^2,HO}\\ \mathrm{Cr^2O^2Cl^2,HO}\end{matrix}\right.}_{\text{Combinaison chromo-organique}}$$

La combinaison chromo-organique ainsi formée est une matière brune, cristalline qu'on peut aisément séparer du milieu où elle a pris naissance (solutions sulfocarboniques à 10 pour 100 de toluène et d'acide chlorochromique).

Cet important composé présente une fonction assez semblable à celle des dérivés sulfoconjugués en chimie organique.

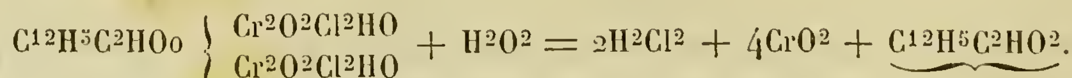
C'est en quelque sorte un dérivé chromoconjugé chloré, dans lequel l'acide chromique joue le rôle de l'acide sulfurique, avec lequel il a tant d'analogies en chimie minérale.

On peut dire incidemment que ce composé, chauffé vers 200 degrés, perd de l'acide chlorhydrique pour donner un corps moins chloré, capable de subir, par la suite, les mêmes réactions que le produit d'où il dérive :



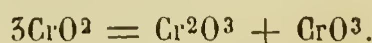
$$\mathrm{C^{12}H^5C^2HOo}\left\{\begin{matrix}\mathrm{Cr^2O^2Cl^2HO}\\ \mathrm{Cr^2O^2Cl^2HO}\end{matrix}\right. = \mathrm{H^2Cl^2} + \mathrm{C^6H^5CHOo}\left\{\begin{matrix}\mathrm{Cr^2O^3,Cl}\\ \mathrm{Cr^2O^3,Cl.}\end{matrix}\right.$$

La réaction principale de ces combinaisons chromoconjugées consiste dans l'action de l'eau qui est exprimée par la formule



$$\mathrm{C^{12}H^5C^2HOo}\left\{\begin{matrix}\mathrm{Cr^2O^2Cl^2HO}\\ \mathrm{Cr^2O^2Cl^2HO}\end{matrix}\right. + \mathrm{H^2O^2} = \mathrm{2H^2Cl^2} + \mathrm{4CrO^2} + \underbrace{\mathrm{C^{12}H^5C^2HO^2}}.$$

Mais il est à remarquer que le bioxyde de chrome qui figure dans la réaction ci-dessus, est équivalent à un mélange d'acide chromique et de sesquioxyde de chrome soluble dans l'acide chlorhydrique formé.



$$\mathrm{3CrO^2} = \mathrm{Cr^2O^3} + \mathrm{CrO^3}.$$

On obtient donc finalement, après l'action de l'eau en excès, une solution de sesquichlorure de chrome et d'acide chromique.

La combinaison chromoconjuguée que nous venons d'indiquer est le type d'une série nouvelle de dérivés substitués, décomposables par l'eau et qui nous présentent au point de vue de l'étude du chrome un véritable intérêt. Ce sont ces combinaisons organiques du chrome, découvertes par M. Etard, qui lui ont permis de préparer le premier les nitroquinones, et de faire la synthèse d'un grand nombre de substances aldéhydiques ou quinoniques.

Nous n'insisterons pas sur cette intéressante réaction. La pratique en appartient plus particulièrement à la chimie organique. Nous voulions simplement ici donner la théorie de l'action de l'acide chlorochromique sur une classe de substances, et indiquer que depuis les recherches de M. Etard, ce composé est devenu un réactif général de la chimie organique.

BROMURES DE CHROME

PROTOBROMURE DE CHROME (CrBr)

Préparation. — M. Moissan a préparé ce composé anhydre :

1° En réduisant par l'hydrogène le sesquibromure de chrome anhydre ;

2° Par l'action de l'acide bromhydrique sec à haute température sur la fonte de chrome ;

3° En faisant passer des vapeurs de brome entraînées par un courant d'azote pur et sec sur un excès de limaille de fonte de chrome chauffée au rouge.

Propriétés. — Le protobromure de chrome est un corps blanc dont la couleur devient d'un jaune ambré lorsqu'il est fondu. Sa saveur est styptique et analogue à celle des composés ferreux. Il se dissout dans l'eau en dégageant beaucoup de chaleur. Sa solution aqueuse est d'un beau bleu. Elle absorbe l'oxygène de l'air avec rapidité. Le protobromure de chrome est soluble dans l'alcool qu'il colore en bleu.

Si dans un tube contenant des cristaux de protobromure de chrome anhydre on fait passer un courant d'air bien desséché, le protobromure ne change pas d'aspect ; mais, pour peu que le gaz contienne d'humidité, le protobromure s'hydrate et cette solution absorbe aussitôt l'oxygène avec élévation de température.

Nous avons vu plus haut que le sesquichlorure, qui est insoluble dans l'eau froide, se dissout avec la plus grande facilité dans une solution aqueuse au dix-millième de protochlorure de chrome. Le liquide bleu que fournit le protobromure de chrome au contact de l'eau dissout rapidement non seulement le sesquibromure, mais aussi le sesquiiodure et le sesquichlorure de chrome. Le protoiodure de

chrome agit du reste de la même façon sur un quelconque des persels fournis par le chlore, le brome et l'iode avec le chrome [H. Moissan].

Si l'on veut obtenir une solution de protobromure de chrome, on peut réduire le sesquibromure par le zinc en présence d'une petite quantité d'acide bromhydrique et à l'abri de l'oxygène de l'air. De l'hydrogène se dégage, le liquide vert change de teinte, devient d'un beau bleu et, il est important alors de le décanter dans des flacons remplis de gaz acide carbonique, pour le séparer du zinc. Cette solution bleue renferme un mélange de bromure de zinc et de protobromure de chrome.

SESQUIBROMURE DE CHROME (Cr^2Br^3)

Sesquibromure de chrome anhydre. PRÉPARATION. — On peut obtenir le sesquibromure de chrome anhydre en faisant passer des vapeurs de brome sur un mélange intime de sesquioxyde de chrome et de charbon maintenu au rouge. Le dispositif de cette expérience sera le même que celui de la préparation du sesquichlorure de chrome.

Le sesquibromure de chrome se prépare encore en faisant agir, dans un courant d'azote au rouge, un excès de vapeurs de brome sur du chrome métallique [H. Moissan].

PROPRIÉTÉS. — On obtient, dans ces conditions, des écailles hexagonales qui paraissent noires sous une certaine épaisseur, mais qui, en couche mince, sont vertes par transparence et rouges par réflexion. Ces cristaux sont insolubles dans l'eau, mais solubles dans les solutions très étendues de protochlorure ou de sels de protoxyde de chrome [H. Moissan].

Les solutions alcalines les attaquent plus facilement que les cristaux de sesquichlorure. Chauffés en présence de l'air, ils s'oxydent et laissent comme résidu du sesquioxyde de chrome. Maintenus dans un courant d'hydrogène au rouge sombre, ils sont réduits et donnent du protobromure.

Sesquibromure de chrome hydraté. PRÉPARATION. — Pour préparer le sesquibromure de chrome hydraté, on peut dissoudre l'hydrate de sesquioxyde de chrome dans l'acide bromhydrique. Seulement comme l'oxyde employé retient toujours une certaine quantité de l'alcali qui a servi à le précipiter, on n'obtient pas un produit pur.

Il vaut mieux décomposer le chromate d'argent en le faisant digérer avec de l'acide bromhydrique étendu, additionné d'un peu d'alcool. On évapore ensuite le liquide jusqu'à consistance sirupeuse et l'on reprend par l'eau.

On peut encore réduire une solution étendue d'acide chromique pur par un léger excès d'acide bromhydrique. On maintient le tout à l'ébullition jusqu'à ce que la liqueur ait pris une belle teinte verte.

PROPRIÉTÉS. — La solution de sesquibromure de chrome, abandonnée dans le vide sec, donne difficilement des cristaux verts. A chaud, elle se dessèche en une masse

d'un vert brun, déliquescente à l'air. Chauffé, ce composé fournit des oxybromures, qui n'ont pas été étudiés, et qui doivent être analogues aux oxychlorures de Möberg.

La solution de sesquibromure de chrome, mise en présence de zinc et d'acide bromhydrique à l'abri de l'air, fournit une solution bleue de protobromure de chrome.

M. Varenne a obtenu un hydrate de sesquibromure de chrome cristallisé en traitant une solution chaude et concentrée de trichromate de potasse par l'acide bromhydrique. Le liquide obtenu, maintenu à 0 degré, laisse déposer de beaux cristaux violets, donnant avec l'eau une solution verte et ayant pour formule Cr^2Br^3, 16HO [*Comptes rendus*, t. XCIII, p. 727].

IODURES DE CHROME

PROTOIODURE DE CHROME (CrI)

On peut préparer ce composé à l'état anhydre en réduisant par l'hydrogène le sesquiiodure de chrome.

On l'obtient à l'état hydraté et mélangé d'iodure de zinc, en réduisant une solution de sesquiiodure par le zinc en présence de l'acide iodhydrique.

Le protoiodure de chrome anhydre est d'un blanc grisâtre. Il se dissout dans l'eau en donnant une solution bleue, présentant des propriétés identiques à celles du protochlorure et du protobromure. En présence de l'air humide, il absorbe rapidement l'oxygène et fournit une solution verte.

SESQUIIODURE DE CHROME (Cr^2I^3)

Pour préparer le sesquiiodure, on fait agir un excès de vapeurs d'iode entraînées par un courant d'azote sur du chrome métallique porté au rouge.

On obtient ainsi des cristaux de couleur foncée qui, en lames, paraissent rouges.

La solution de sesquiiodure de chrome peut être obtenue en faisant digérer le chromate d'argent avec de l'acide iodhydrique additionné d'une petite quantité d'alcool. On peut aussi la préparer en maintenant à l'ébullition une solution étendue d'acide chromique mélangée d'acide iodhydrique. Cette solution verte, évaporée à sec, ne fournit pas de cristaux.

FLUORURES DE CHROME

SESQUIFLUORURE DE CHROME (Cr^2Fl^3)

On obtient ce composé en mélangeant du sesquioxyde de chrome desséché mais non calciné et de l'acide fluorhydrique, en évaporant à sec et en calcinant le tout.

On peut aussi dissoudre l'hydrate de sesquioxyde de chrome dans l'acide fluorhydrique et évaporer à sec.

Le fluorure de chrome peut s'unir aux fluorures alcalins et former des sels doubles cristallisés, analogues aux composés fournis par le sesquichlorure d'aluminium.

Le sesquifluorure de chrome est vert foncé, comme l'oxyde de chrome, fusible à une haute température et à peine volatil à la température de fusion de l'acier. Sainte-Claire Deville l'a obtenu cristallisé sur le couvercle d'un creuset de platine dont la partie inférieure était chauffée à la température la plus élevée que puisse produire la lampe forge.

Ces cristaux sont des octaèdres réguliers dont les faces extrêmement brillantes ont des angles qui paraissent sensiblement égaux. Il en est de même des angles plans que forment les faces triangulaires. Le sesquifluorure de chrome est d'ailleurs très probablement isomorphe avec le sesquifluorure d'aluminium [Sainte-Claire Deville. *Des sesquifluorures métalliques. Ann. de ch. et de ph.*, 3e sem., t. LXIX, p. 79].

ACIDE FLUOCHROMIQUE

Préparation. — Ce composé, découvert par Unverdorben, se prépare en mêlant un chromate anhydre avec du spath fluor et de l'acide sulfurique de Nordhausen, et en distillant le mélange à une douce chaleur dans un vase de platine ou de plomb.

Propriétés. — Si l'on refroidit suffisamment le récipient, on obtient un liquide rouge de sang comme l'acide chlorochromique bouillant à une température peu élevée. Il n'attaque pas le mercure sec ; on peut donc le recueillir sur ce liquide dans des éprouvettes recouvertes d'un enduit transparent de résine. Sa décomposition par l'eau, permet de préparer l'acide chromique ainsi que nous l'avons vu à propos de ce composé.

L'analyse exacte de ce corps n'a pas encore été faite, et c'est par analogie avec l'acide chlorochromique dont il partage les propriétés, que nous le regardons comme un oxyfluorure.

Henri Rose avait pensé qu'il ne contenait que du fluor et du chrome, il lui avait assigné la formule $CrFl^3$. Cette composition n'est guère admissible et l'erreur de Rose tient probablement, ainsi que l'a fait remarquer Berzélius, à ce que ce chimiste, ayant employé de l'acide sulfurique ordinaire à la place d'acide fumant, a obtenu, en même temps que le fluorure d'Unverdorben, de l'acide fluorhydrique ; ce qui aura changé le rapport véritable du chrome au fluor.

COMBINAISONS DU CHROME AVEC L'AZOTE, LE PHOSPHORE ET L'ARSENIC

AZOTURE DE CHROME

Lorsqu'on chauffe du chlorure chromique anhydre dans un courant de gaz ammoniac sec, il se forme du chlorydrate d'ammoniaque qui se sublime, et le chlorure se décompose en produisant une lumière rouge pourpre, et laissant une poudre d'un brun marron. Cette poudre prend, sous le brunissoir, un éclat gris métallique; chauffée à l'air elle s'enflamme et brûle avec une vive lumière en se changeant en sesquioxyde de chrome. Liebig, qui fit le premier cette expérience, et à une époque où l'on ne connaissait pas d'azotures métalliques, prit le produit indiqué pour du chrome pulvérulent. C'est Schrœtter qui montra plus tard que la matière obtenue dans ces conditions, était une combinaison de chrome et d'azote.

Pour le préparer, il faut se servir du sesquichlorure de chrome sublimé anhydre. Le sesquichlorure, préparé par voie humide, ne saurait perdre son eau sans se changer en même temps en oxychlorure de chrome, et communique au produit un aspect variable suivant la proportion d'oxyde qui s'y trouve.

Calciné à l'abri de l'air, l'azoture de chrome ne perd pas d'azote. Mélangé d'oxyde de cuivre et chauffé dans un tube, il brûle aux dépens de l'oxyde avec production de lumière, en dégageant un mélange d'azote et d'acide hypoazotique. Chauffé dans un courant de gaz oxygène sec, il s'enflamme entre 150 et 200 degrés, et brûle avec une flamme rouge en se transformant en sesquioxyde de chrome.

Il n'est pas attaqué par la potasse en fusion ni par les acides étendus. L'acide sulfurique le dissout lentement à froid. L'eau régale le dissout en partie à l'ébullition.

L'azotate et le chlorate de potasse fondu décomposent rapidement l'azoture de chrome.

L'acide fluorhydrique ne l'attaque pas. Ni l'eau ni l'hydrogène n'agissent sur lui au rouge.

Schrœtter, à qui l'on doit les plus importantes de ces recherches, regardait l'azoture de chrome comme formé de 2 équivalents d'azote et de 5 d'hydrogène. Sa formule serait donc Cr^2Az^5. Mais le composé de Schrœtter est loin d'être pur. Il est du reste une circonstance qui semble avoir échappé aux chimistes qui se sont occupés de ce composé. S'il reste des vapeurs de chlorhydrate d'ammoniaque dans l'appareil, et il s'en forme constamment par l'action du gaz ammoniac sur le sesquichlorure de chrome, il se produira du protochlorure de chrome. Si, en effet, on recueille le produit préparé par l'action du gaz ammoniac sur le sesquichlorure de chrome au rouge dans de l'eau saturée d'acide carbonique et que l'on filtre à l'abri de l'air, on obtient une solution bleue, dissolvant avec la plus grande rapidité le sesquichlorure, et présentant bien tous les caractères du protochlorure.

Cette action du gaz ammoniac sur le sesquichlorure de chrome est donc moins simple qu'elle ne le paraît tout d'abord, et elle exigerait, pensons-nous, de nouvelles recherches.

PHOSPHURE DE CHROME

Les combinaisons que le chrome peut fournir avec le phosphore, ont été jusqu'ici incomplètement étudiées.

Lorsqu'on chauffe au feu de forge du phosphate de chrome tassé dans un creuset brasqué, on obtient du phosphure de chrome sous forme d'une masse affaissée d'un gris clair, ayant peu de cohérence et d'éclat. Si la température a été assez élevée, cette masse renferme quelques parcelles brillantes indiquant des cristaux.

Henri Rose a obtenu un phosphure de chrome en chauffant du sesquichlorure de chrome dans un courant d'hydrogène phosphoré. Il se dégage de l'eau et des vapeurs de phosphore; il reste une poudre noire qui est du phosphure de chrome ayant pour formule CrPh.

Ce corps est conducteur de l'électricité. Chauffé au chalumeau, il s'oxyde très difficilement à la flamme extérieure. Il est insoluble dans les acides; l'eau régale, dans laquelle on l'a fait bouillir pendant des heures, n'a pris qu'une faible coloration, et l'acide fluorhydrique n'exerce aucune action sur lui. La potasse en solution ne l'attaque pas, mais fondue, elle le décompose au rouge, avec dégagement d'un gaz combustible qui brûle avec une flamme jaune sans odeur de phosphore. La masse ne prend la couleur de l'acide chromique que lorsque le dégagement de gaz a cessé depuis longtemps. L'attaque de cette matière se fait mieux par un mélange de potasse et d'azotate alcalin.

COMBINAISONS DU CHROME AVEC LE BORE, LE SILICIUM ET LE CARBONE

Les combinaisons du chrome avec le bore et le silicium n'ont pas été étudiées.

Le carbone peut s'unir au chrome et fournir des fontes de chrome analogues aux composés carburés du manganèse et du fer. C'est ainsi que si l'on vient à maintenir au rouge dans un courant de chlore le chrome obtenu par le procédé de Deville, on peut isoler le charbon et le doser.

Mais jusqu'ici aucune recherche méthodique ne nous a fourni de détails, soit sur l'influence que peut exercer le charbon sur les propriétés du chrome, soit sur les quantités qui entrent en combinaisons. Le point de fusion très élevé du chrome et des carbures de chrome est du reste une difficulté qui arrête tout travail sur ce sujet.

Nous pensons devoir placer dans ce chapitre les combinaisons du cyanogène avec le chrome.

CYANURES DE CHROME

PROTOCYANURE DE CHROME

On obtient ce composé à l'état hydraté en mettant en présence à l'abri de l'air des solutions de protochlorure de chrome et de cyanure de potassium. Il se forme un précipité blanc qui, recueilli sur un filtre, ne tarde pas à subir un commencement d'oxydation, et à se changer en un composé gris verdâtre de cyanure et de sesquioxyde de chrome hydraté.

SESQUICYANURE DE CHROME

D'après Berzélius, le sesquicyanure de chrome se précipite en bleu gris clair quand on verse goutte à goutte une solution de sesquichlorure de chrome neutre dans une solution également neutre de cyanure de potassium jusqu'à ce qu'il ne se forme plus de précipité. Le composé qui se produit dans ces conditions ne paraît pas se dissoudre dans le cyanure de potassium.

Le sesquicyanure de chrome, blanc au moment où il se précipite, devient bientôt d'un bleu gris, et acquiert par le lavage et la dessiccation une couleur plus foncée.

Encore humide, il se dissout avec une couleur verte dans les acides étendus, même dans l'acide acétique. La potasse caustique le décompose à chaud en abandonnant du sesquioxyde de chrome, et la liqueur prend une faible teinte jaune par suite de la formation d'un sel double.

Nous estimons que cette étude des cyanures de chrome mériterait de nouvelles recherches.

CHROMOCYANURE DE POTASSIUM (Cy^3CrK^2)

Nous avons été amené, à la suite de recherches sur les sels de protoxyde de chrome, à reprendre l'étude des composés analogues aux ferrocyanures, formés par le chrome, le cyanogène et les différents métaux; nous donnons ici le résumé de nos recherches.

Nous devons rappeler que M. Descamps [Thèse présentée à la Faculté des sciences de Paris, 1869, et *Ann. de ch. et de ph.* (5), t. XXIX, p. 178, 1881] avait donné le nom de chromocyanure de potassium à un sel bleu très instable, fournissant avec l'eau une solution rouge qui se décomposait immédiatement.

Antérieurement à ces recherches, Berzélius [*Jahresb.*, t. XXV, p. 507, et *Traité de chimie*, édition française, 1846], en faisant réagir du cyanure chromique sur le cyanure de potassium, et ensuite Frésenius et Haidlen [*Ann. Chem. Pharm.*, t. XLIII, p. 135], en traitant une solution d'un sel chromique par le cyanure de potassium,

ont décrit comme étant le chromocyanure de potassium un sel jaune dont les propriétés se rapprochent bien de celles du composé potassique que nous avons préparé.

PRÉPARATION. — On met dans un vase fermé à la température ordinaire l'acétate de protoxyde de chrome et une petite quantité d'une solution aqueuse de cyanure de potassium, le mélange s'échauffe beaucoup, et il se forme un précipité de couleur foncée que surnage un liquide faiblement coloré en jaune paille. Si le cyanure de potassium est en excès, le précipité devient vert et le liquide se colore en jaune plus intense. On agite le flacon jusqu'à ce que la réaction soit complète, puis on l'abandonne pendant une huitaine de jours. La couleur du liquide devient moins foncée, et l'on trouve souvent dans le flacon une abondante cristallisation de longues aiguilles d'un jaune clair. On reprend le tout par de l'eau distillée, on filtre, on évapore jusqu'à cristallisation, et l'on obtient ainsi un sel jaune, contenant encore du carbonate et du cyanure de potassium, que l'on purifie par des cristallisations successives.

Le dégagement de chaleur qui se produit dans cette réaction est assez considérable pour être comparé à celui que l'on obtient dans la préparation du ferrocyanure de potassium. M. Berthelot [*Essai de mécanique chimique*, t. II, p. 699] a démontré que, dans ce dernier cas, la stabilité de ce composé et ses réactions s'expliquent facilement par les conditions thermiques dans lesquelles il se produit.

Pour préparer le chromocyanure de potassium, on peut aussi calciner, à l'abri de l'air, un mélange de carbonate de potasse, de sang desséché et de chrome porphyrisé. On maintient au rouge pendant deux heures, on reprend ensuite par l'eau à l'ébullition, on filtre, on sature la solution d'acide carbonique, et par évaporation on obtient un mélange de cristaux de chromocyanure de potassium et de carbonate de potasse.

Nous avons encore obtenu le chromocyanure de potassium :

1° En faisant réagir du cyanure de potassium sur une solution de protochlorure de chrome. Cette réaction doit se faire à l'abri de l'air, dans un appareil traversé par un courant d'acide carbonique ;

2° En chauffant en tube scellé, à 100 degrés, du chrome porphyrisé avec une solution concentrée de cyanure de potassium ;

3° Par l'action du cyanure de potassium sur le carbonate chromeux. Cette dernière préparation fournit un sel très pur. On obtient tout d'abord le carbonate de protoxyde de chrome, par double décomposition, en faisant agir une solution de carbonate de potasse sur une autre solution de protochlorure de chrome, saturée d'acide carbonique, et maintenue à l'abri de l'air. Il se forme un précipité d'un blanc grisâtre, qui est lavé par décantation avec de l'eau saturée de gaz carbonique, puis mis en présence d'une solution de cyanure de potassium. Une partie du précipité se dissout, et la liqueur prend une teinte jaune. On peut alors l'évaporer à l'air libre, et l'amener à cristallation. Le chromocyanure de potassium se dépose avant le carbonate de potasse.



$$3KCy + CrO,CO^2 = K^2CrCy^3 + KO,CO^2.$$

Propriétés. — Le chromocyanure de potassium se présente en beaux cristaux maclés, de couleur jaune clair, qui peuvent atteindre parfois plusieurs centimètres de longueur. Il est très soluble dans l'eau : 10 centimètres cubes d'eau à 20 degrés en dissolvent 3 gr, 255. Sa solubilité augmente avec la température. L'alcool le précipite de sa solution aqueuse. Le chromocyanure de potassium est complètement insoluble dans l'alcool à 94 degrés, dans l'éther, le chloroforme, l'essence de térébenthine et la benzine.

Sa densité est de 1,71. Il n'agit pas sur la lumière polarisée. Sa solution saturée, examinée au spectroscope sur une épaisseur de 0m,15, présente une absorption totale du violet, une absorption plus faible du bleu et trois bandes bien visibles dans le vert.

Ce sel est anhydre ; placé dans le vide sec, il ne change pas d'aspect. Il est inaltérable à l'air, à la température ordinaire. Nous avons pu en conserver plus d'une année dans des vases ouverts, abandonnés dans le laboratoire, sans qu'aucune transformation se soit manifestée.

Sa solution aqueuse a une saveur complètement analogue à celle du ferrocyanure de potassium. Elle présente toujours une faible réaction alcaline, même lorsqu'elle est récente et préparée avec un sel pur. Portée à l'ébullition, elle prend une légère odeur d'acide cyanhydrique, et fournit un faible dépôt de sesquioxyde de chrome. Maintenue pendant plusieurs heures à 100 degrés, elle se décompose partiellement. Cette décomposition n'a pas lieu en présence d'une solution de cyanure de potassium.

Sous l'action du courant électrique, cette solution donne au pôle positif du chromicyanure de potassium, et au pôle négatif un dégagement d'hydrogène et de la potasse.

Le chromocyanure de potassium chauffé au rouge sombre, à l'abri de l'air, fond, puis dégage de l'azote, et laisse un résidu de chrome plus ou moins carburé et de cyanure de potassium.

Chauffé avec l'acide sulfurique monohydraté, il dégage de l'oxyde de carbone, tandis qu'avec l'acide sulfurique étendu, il donne de l'acide cyanhydrique. Les deux réactions sont tout à fait semblables à celles que fournissent les ferrocyanures dans les mêmes conditions.

Les corps oxydants, tels que le chlore, l'eau oxygénée, l'acide chromique, transforment la solution jaune clair de chromocyanure de potassium en un liquide rouge qui contient du chromicyanure.

De même que le fer dans les ferrocyanures, le chrome n'est pas décelé dans ce composé par les alcalis et les sulfures alcalins. En général, il ne donne pas de précipité avec les sels métalliques acides.

Ses réactions sont les suivantes :

Potasse et soude.	rien.
Sulfures alcalins.	rien.
Eau de chaux ou de baryte..	rien.
Sulfate de protoxyde de fer..	précipité rouge
Sulfate de sesquioxyde de fer.	coloration rouge.
Perchlorure de fer.	Id.

Chlorure de manganèse..	précipité blanc.
Sulfate de manganèse.	Id.
Sulfate de nickel.	précipité vert.
Sels de protoxyde de chrome.	précipité brun marron.
Protochlorure d'étain.	rien.
Bichlorure d'étain..	rien.
Sulfate de zinc.	précipité blanc.
Chlorure de zinc..	Id.
Chlorure de cadmium..	Id.
Chlorure de cobalt..	précipité clair.
Nitrate de bismuth.	précipité jaune clair.
Sulfate de cuivre.	précipité verdâtre.
Sous-acétate de plomb.	précipité blanc.
Bichlorure de mercure.	rien.
Chlorure d'or.	rien.
Azotate d'argent..	précipité jaune.
Chlorure de platine.	rien.

La réaction la plus sensible est donnée par les sels de protoxyde de fer. Une solution au dix-millième fournit encore une coloration apparente avec le sulfate ferreux.

Enfin son action physiologique est en tous points comparable à celle du ferrocyanure. Le cyanogène, qui, dans ce composé se transforme si facilement en acide cyanhydrique sous l'action de l'acide sulfurique étendu, n'agit pas sur l'organisme.

Pour cette étude nous avons choisi du chromocyanure de potassium parfaitement cristallisé qui est dissous dans l'eau et précipité ensuite par l'alcool. Le dépôt cristallin recueilli sur un filtre a été lavé avec de l'eau alcoolisée, puis séché sur l'acide sulfurique à la température ordinaire.

On a injecté à un cobaye adulte, au moyen d'une seringue de Pravaz et par deux piqûres simultanées, l'une au pli de l'aine et l'autre à l'aiselle, $0^{gr},750$ de sel en solution ; le poids représentait environ 1 gramme de matière par kilogramme d'animal. L'injection a été faite à deux heures trente minutes ; à quatre heures, l'urine du cobaye a été recueillie, et elle a fourni tous les caractères du chromocyanure de potassium. Après cette expérience, l'animal se portait très bien et ne présentait aucun trouble.

On voit donc que le chromocyanure passe rapidement dans la circulation, qu'il est en partie éliminé par les urines, et qu'il est complètement inoffensif [H. Moissan, *Sur le chromocyanure de potassium. Comptes rendus de l'Académie des Sciences*, t. XCIII, p. 1079].

CHROMOCYANURE DE BARYUM

Ce composé peut se préparer par l'action de l'eau de baryte sur une solution de chromocyanure de potassium. On obtient une poudre cristalline d'un blanc jaunâtre.

CHROMOCYANURE DE PLOMB

La poudre blanche amorphe que l'on obtient en traitant parties équivalentes de sous-acétate de plomb et de chromocyanure de potassium présente tous les caractères d'un chromocyanure.

ACIDE CHROMOCYANHYDRIQUE

Composé instable, se détruisant rapidement en présence de l'air, que l'on peut obtenir en faisant réagir une faible quantité d'acide chlorhydrique sur un excès de solution aqueuse de chromocyanure de potassium saturée d'éther.

Le corps blanc obtenu dans ces conditions se décompose en présence des acides ; avec l'eau, il donne une solution acide décomposant les carbonates alcalins, et fournissant des liquides qui présentent les caractères des chromocyanures [H. Moissan].

CHROMICYANURE DE POTASSIUM ($K^3Cr^2Cy^6$)

Sel peu stable pouvant s'obtenir par l'action du chlore sur la solution de chromocyanure de potassium.

On peut encore le préparer en chauffant le sesquicyanure de chrome en présence d'une solution de cyanure de potassium. On ajoute ensuite de l'alcool au mélange ; il se précipite d'abord du chromicyanure de potassium rouge, puis en présence d'un excès d'alcool, le cyanure de potassium en excès ne tarde pas à se déposer.

La solution de chromicyanure de potassium est rouge. D'après Deschamps, elle se réduirait par l'amalgame de sodium et fournirait le chromocyanure.

ACIDE CHROMICYANHYDRIQUE ($H^3Cr^2Cy^6$)

Böckmann a obtenu ce composé en faisant passer un courant d'hydrogène sulfuré dans de l'eau tenant en suspension du chromicyanure d'argent. On évapore la liqueur dans le vide et l'on obtient de petits cristaux rougissant le tournesol et déplaçant l'acide carbonique de ses combinaisons.

SELS DE PROTOXYDE DE CHROME

Tandis que les combinaisons produites par les deux oxydes de chrome Cr^2O^3 et CrO^3 ont été l'objet de nombreux travaux, l'étude des composés formés par le pro-

toxyde CrO a été plus négligée. La difficulté de préparation de ces combinaisons salines qui, au contact de l'air, se transforment bien plus rapidement que les sels ferreux en sels de sesquioxyde, a été cause, sans doute, du petit nombre de recherches entreprises sur ce sujet.

Historique. — Les sels de protoxyde de chrome ont été étudiés par M. Peligot, par Möberg et, plus récemment, par l'auteur de cet article.

Nous pensons qu'avant de donner les propriétés et la préparation de ces composés, il ne sera pas indifférent de fixer, au point de vue historique, la part importante qui revient à M. Peligot dans ces délicates recherches.

Les publications de M. Peligot relatives aux sels chromeux comprennent deux Notes aux *Comptes rendus des séances de l'Académie des Sciences* : la première, du 23 septembre 1844 (t. XIX, p. 609) ; la deuxième, du 14 octobre 1844 (t. XIX, p. 734), et un Mémoire aux *Annales de chimie et de physique* (3), t. XII, p. 528, 1844.

Dans la première Note, M. Peligot annonce que ses recherches, commencées en 1842, l'ont amené à découvrir le protochlorure de chrome, l'acétate de protoxyde de chrome, et un sulfate double CrO, SO^3, KO, SO^3, 6HO.

Dans la seconde Note, ainsi que dans son Mémoire aux *Annales*, M. Peligot entre dans les détails de préparation de ces différents composés ; il décrit les propriétés du protochlorure de chrome et son action sur le sesquichlorure ; il étudie la formation de l'oxyde Cr^3O^4, et tire, de nombreuses analyses de l'acétate de protoxyde de chrome, la valeur de l'équivalent du chrome.

La première publication de Möberg porte comme titre : *Dissertatio chimica de chloreto chromico.* L'auteur signale dans ce travail quelques nouvelles particularités du sesquichlorure de chrome. Il donne les formules de différents hydrates de sesquichlorure, étudie le résidu sec que laisse cette solution de sesquichlorure de chrome évaporée à siccité aux températures de 120, 150, 170 et 200 degrés. Ses recherches l'amènent à conclure qu'il existe différents oxychlorures dont il fixe la composition. Enfin, il chauffe le sesquichlorure de chrome dans un courant d'hydrogène impur, et il obtient ainsi une nouvelle substance qu'il soupçonne simplement d'être le protochlorure de chrome. Le produit ainsi préparé renfermait 7 pour 100 de résidu insoluble.

Nous ne pouvons mieux faire du reste, pour montrer où en était la question à cette époque, que de donner la traduction littérale de la conclusion de cette dissertation reproduite par le *Journal für praktische Chemie*, t. XXIX (année 1843) et portant pour titre : *Ueber das Chromchlorid von Ad. Möberg aus Helsingfors* (*Auszug aus einer Dissertation : « De chloreto chromico. »*)

Voici cette conclusion : « Existe-t-il un chlorure de chrome CrCl ? C'est là une question à laquelle on ne peut encore répondre, car on ne sait rien de précis sur la constitution que pourrait avoir ce corps et sur la façon dont il se conduirait avec l'eau. Mais, comme j'ai posé dans ce travail les bases d'une étude plus approfondie de ce corps, étude qui serait d'un grand intérêt théorique, je poursuivrai mes recherches et ferai bientôt de ce corps l'objet d'une communication spéciale. »

Ce n'est qu'en 1848, c'est-à-dire cinq ans plus tard, et quatre ans après les publications de M. Peligot, que Möberg indiqua, dans un nouveau Mémoire, la pré-

paration et les propriétés de quelques composés du protoxyde de chrome. Ce travail a été présenté en deux fois par le *Journal für praktische Chemie*.

En résumé, si Möberg a été le premier à réaliser cette expérience imparfaite, qui consistait à chauffer du sesquichlorure de chrome dans de l'hydrogène mal desséché, c'est bien à M. Peligot que revient l'honneur d'avoir établi, par des expériences précises, l'existence des sels de protoxyde de chrome.

SULFATES DE PROTOXYDE DE CHROME

Sulfate de protoxyde de chrome ($CrO, SO^3, 7HO$). — Ce composé est un beau sel bleu, ressemblant au sulfate de cuivre comme couleur, et qui peut être obtenu facilement par l'action de l'acide sulfurique sur l'acétate de protoxyde de chrome.

Préparation. — Dans un flacon traversé par un courant d'acide carbonique, et contenant une certaine quantité d'acétate de protoxyde de chrome encore humide, on verse de l'acide sulfurique pur étendu d'eau. Le flacon s'échauffe, le précipité rouge entre en solution, et l'on obtient un liquide coloré en bleu qui, par refroidissement, laisse déposer de beaux cristaux bleus. Ces cristaux sont séparés des eaux mères, lavés d'abord avec une solution concentrée de sulfate de protoxyde de chrome obtenue précédemment, ensuite avec de l'eau distillée. Les cristaux sont enfin essorés entre des feuilles de papier à filtrer jusqu'à ce qu'ils aient perdu toute l'eau interposée. Ces opérations doivent se faire entièrement dans une atmosphère d'acide carbonique et tous les liquides employés doivent être saturés du même gaz [H. Moissan. *Ann. de ch. et de ph.* (5), t. XXV, p. 401].

On peut encore préparer le sulfate de protoxyde de chrome à 7 équivalents d'eau, en attaquant du chrome métallique à l'abri de l'air par l'acide sulfurique étendu et chaud, et plus particulièrement la variété de chrome préparée par distillation de l'amalgame de chrome à 350 degrés, dans un courant d'hydrogène [H. Moissan].

Propriétés. — Le sulfate de protoxyde de chrome a une saveur styptique. Sa solubilité est assez grande ; 100 cc d'une solution saturée à 0 degré renferment 12gr,35 de sel. Il est à peu près insoluble dans l'alcool. Ce sulfate est isomorphe avec les sulfates de protoxyde à 7 équivalents d'eau.

Le sulfate chromeux est un réducteur énergique. Aussitôt que ce sel se trouve en présence de l'air, il absorbe l'oxygène avec rapidité. En même temps, sa température s'élève et il se transforme en une bouillie verdâtre. Sa faculté réductrice est telle, que si l'on abandonne pendant quelques jours le sulfate de protoxyde de chrome en présence de l'acide acétique, provenant de l'acétate de protoxyde de chrome, employé dans la préparation, la liqueur devient verte; l'acide acétique est réduit et le chrome peroxydé.

La solution aqueuse de sulfate chromeux absorbe avec facilité le bioxyde d'azote en se colorant en brun.

SULFATE DE PROTOXYDE DE CHROME (CrO, SO^3, HO)

Préparation. — On prépare ce sel en mélangeant de l'acétate de chrome humide avec un grand excès d'acide sulfurique concentré. Le liquide s'échauffe beaucoup, et si l'on opère exactement à l'abri de l'air, on ne tarde pas à voir se réunir au fond du flacon une poudre cristallisée que l'on isole à la trompe, et qu'on lave rapidement avec de l'alcool saturé d'acide carbonique dans une atmosphère du même gaz [H. Moissan].

Propriétés. — Ce sulfate est blanc, très bien cristallisé et plus stable au contact de l'air que le sulfate à 7 équivalents d'eau. Mis en contact d'une petite quantité d'eau, il fournit le sulfate bleu CrO, SO^3, 7HO, et il se dissout dans un excès de liquide en donnant une solution bleue.

Chauffé au rouge, il laisse un résidu de sesquioxyde de chrome, en dégageant de l'acide sulfureux et de l'acide sulfurique.

SULFATE DOUBLE DE PROTOXYDE DE CHROME ET DE POTASSE (CrOSO^3, KO, SO^3, 6HO)

Préparation. — M. Peligot a préparé ce sel en mettant du protochlorure de chrome en contact avec une dissolution de sulfate neutre de potasse saturée à froid, et en ajoutant à ce mélange une quantité d'alcool suffisante pour y faire naître un léger précipité. Cette liqueur, abandonnée à elle-même dans un flacon bouché, fournit, deux semaines après, des cristaux bleus, en prismes très nets de forme rhomboïdale.

On peut encore obtenir ce composé en traitant l'acétate de protoxyde de chrome par une quantité suffisante d'une solution chaude de sulfate acide de potasse, ou en mettant en contact des solutions de sulfate de potasse et de sulfate de protoxyde de chrome [H. Moissan].

Propriétés. — Ce sel se présente en cristaux d'une belle couleur bleue, pouvant atteindre parfois plus d'un centimètre de longueur. Exposés à l'air, ils verdissent très promptement en absorbant l'oxygène. Leur analyse faite par M. Peligot a conduit à la formule CrO, SO^3, KO, SO^3, 6HO.

Ce sulfate offre, par conséquent, la même composition que celle d'une série très nombreuse de sulfates doubles, formés par des oxydes isomorphes avec la magnésie Sa forme cristalline exacte n'a pu être déterminée encore, par suite de la difficulté que présente sa conservation au contact de l'air ; néanmoins, en comparant son aspect extérieur avec celui des cristaux du sulfate double de fer et de potasse FeO, SO^3, KO, SO^3, 6HO, on est porté à considérer ces deux sels comme cristallisant dans le même système.

CARBONATE DE PROTOXYDE DE CHROME (CrO, CO^2)

On obtient facilement ce composé par double décomposition, en traitant, à l'abri de l'air, un sel soluble de protoxyde de chrome, chlorure ou sulfate, par du carbonate de soude. Il se forme un dépôt amorphe d'un blanc grisâtre, qu'on lave par décantation, et que l'on sèche dans le ballon même où il été préparé.

Si l'on abandonne cette poudre, dans un verre rempli d'eau, au contact de l'air, sa couleur fonce et devient rouge brique ; puis, après plusieurs jours, elle est entièrement formée d'hydrate bleuâtre de sesquioxyde de chrome. Il est probable qu'il se produit tout d'abord, en présence d'une petite quantité d'oxygène, un carbonate chromique plus ou moins basique, analogue aux composés correspondants du fer étudiés par Langlois [*Chem. News.*, t. I, p. 110] et par Barratt [*Ann. de ch. et de ph.* (5), t. XLVIII, p. 506].

L'analyse de ce composé a été faite en dosant sur un même échantillon, encore humide, l'acide carbonique et le chrome. Les chiffres trouvés ont donné le rapport 1,42. La formule CrO, CO^2 donnerait $\frac{CrO}{CO^2} = 1,556$ [H. Moissan].

Le carbonate chromeux est très avide d'oxygène, et fournit par sa calcination à l'abri de l'air du sesquioxyde de chrome et de l'oxyde de carbone. Il est un peu soluble dans l'eau chargée d'acide carbonique.

PHOSPHATE DE PROTOXYDE DE CHROME ($3CrO, PhO^5 + Aq$)

Lorsque qu'on traite un excès de sel soluble de protoxyde de chrome par du phosphate de soude, on obtient un abondant précipité bleu gélatineux de phosphate tribasique de protoxyde de chrome qu'on lave par décantation. Ce composé se dissout avec la plus grande facilité dans les acides minéraux, et même dans les solutions d'acide citrique, tartrique et dans l'acide acétique. A peu près insoluble dans l'eau, il lui donne cependant une légère coloration lorsque ce liquide est saturé d'acide carbonique. Il fixe rapidement l'oxygène atmosphérique et se transforme en phosphate de sesquioxyde de chrome de couleur verte.

Le dosage du phosphore et celui du chrome, faits sur le même échantillon, ont fourni le rapport 0,40 ; la formule $PhO^5, 3CrO$ donnerait $\frac{Ph}{3Cr} = 0,5938$ [H. Moissan].

Le phosphate de protoxyde de chrome, chauffé sous pression à 100 degrés, soit pur soit mélangé de phosphate de soude, reste à l'état amorphe.

ACÉTATE DE PROTOXYDE DE CHROME ($C^4H^3CrO^4HO$)

Propriétés. — Ce composé a été obtenu pour la première fois par M. Peligot, en mettant en présence des dissolutions assez étendues de protochlorure de chrome

et d'acétate de soude. Si l'on emploie ces deux corps dans les rapports indiqués par leurs équivalents, on voit naître rapidement, dans la liqueur rouge qui résulte de leur mélange, de petits cristaux brillants, de couleur rouge, qui se précipitent rapidement au fond du vase dans lequel ils se forment.

Il est nécessaire que la filtration de la dissolution bleue de protochlorure de chrome, le mélange et l'agitation des liqueurs, la filtration et le lavage de l'acétate de protoxyde de chrome, la dessication de ce sel, en un mot toutes les opérations qui le concernent, se fassent à l'abri du contact de l'air dont il absorbe l'oxygène avec une extrême avidité. On remplit ces conditions en recueillant les liqueurs dans des flacons remplis d'avance d'acide carbonique en les filtrant, soit sous une cloche traversée par ce gaz, soit dans des entonnoirs fermés avec une plaque de verre rodée percée d'une ouverture par laquelle arrive le courant d'acide carbonique et d'une autre ouverture pour la sortie du même gaz. Le lavage du sel s'opère avec de l'eau privée d'air par l'ébullition ou par un courant d'acide carbonique. Sa dessication se fait dans le vide sec produit par une bonne machine pneumatique [Peligot. *Recherches sur le chrome. Ann. de ch. et de ph.* (3), t. XII, p. 528].

Comme le protochlorure de chrome est assez difficile à obtenir, puisque l'on doit partir du sesquichlorure anhydre, voici comment nous conseillons de préparer l'acétate de protoxyde de chrome.

L'acide chromique du commerce est traité dans un ballon muni d'un réfrigérant par un excès d'acide chlorhydrique. Il se dégage du chlore en abondance, un peu d'acide chlorochromique lorsque le liquide est concentré, et il reste en dernier lieu une solution de sesquichlorure de chrome.

Cette solution acide est mise en contact de zinc dans un ballon à l'abri de l'air; l'hydrogène qui se forme réduit le sesquichlorure, et de verte, la solution devient bleue. Le liquide est alors décanté dans des flacons remplis d'acide carbonique, et contenant une solution saturée d'acétate de soude. Une fois fermé, le flacon est agité et il ne tarde pas à se déposer un abondant précipité rouge d'acétate de protoxyde de chrome. Ce sel est alors lavé par décantation avec de l'eau distillée froide, saturée d'acide carbonique, dans un courant de ce même gaz.

On peut encore réduire, comme l'a conseillé M. Debray, une solution d'alun de chrome par le zinc et une petite quantité d'acide sulfurique en conduisant l'expérience comme précédemment.

Lorsque l'on veut obtenir cet acétate cristallisé, il faut employer des solutions moins concentrées et chaudes. Par le refroidissement le sel cristallise.

Propriétés. — Ce sel est rouge, peu soluble dans l'eau froide et dans l'alcool. L'eau chaude le dissout mieux; la liqueur rouge, qui résulte de sa dissolution, prend très rapidement, au contact de l'air, la teinte violacée qui caractérise les sels organiques de sesquioxyde de chrome [Peligot].

Lors même qu'il est sec, il ne peut être conservé que dans des flacons remplis d'acide carbonique ou d'azote. L'action de l'air le transforme en une poudre verte très soluble dans l'eau [Peligot].

Traité par l'acide sulfurique il fournit le sulfate bleu de protoxyde de chrome $CrO, SO^3, 7HO$ [H. Moissan].

FORMIATE DE PROTOXYDE DE CHROME

Sel rouge que l'on peut obtenir en faisant réagir le protochlorure de chrome sur une solution d'un formiate alcalin.

Les propriétés de ce composé sont analogues à celles de l'acétate de protoxyde de chrome. Il se détruit rapidement en présence de l'oxygène et il agit comme un réducteur énergique.

OXALATE DE PROTOXYDE DE CHROME ($C^4Cr^2O^8$, H^2O^2)

Préparation. — Pour obtenir ce composé, M. Moissan a fait réagir une solution d'acide oxalique, portée à l'ébullition, sur l'acétate de protoxyde de chrome.

Dans un ballon traversé constamment par un courant d'acide carbonique bien privé d'oxygène, on met en présence de l'acétate de protoxyde de chrome et une quantité d'acide oxalique suffisante pour que l'acétate entre en solution. Un excès d'acide doit être évité. Le liquide prend une couleur foncée. On le porte à l'ébullition pendant dix ou quinze minutes ; l'acide acétique distille en même temps que de la vapeur d'eau, et une poudre grenue, bien cristallisée, se réunit au fond du ballon. On laisse refroidir, on décante et on lave par filtration ou décantation, d'abord avec de l'eau, ensuite avec de l'alcool, les deux liquides étant saturés d'acide carbonique. On sèche ensuite la masse pâteuse ainsi obtenue dans des vases poreux traversés par un courant d'acide carbonique sec.

Si l'on ne portait pas à l'ébullition la solution d'acide oxalique et d'acétate de chrome, il ne se formerait pas d'oxalate de protoxyde de chrome. Nous avons laissé, pendant des mois, de semblables solutions à la température du laboratoire sans obtenir aucun dépôt. Si l'on essaie de précipiter par l'alcool un mélange d'acide oxalique et d'une solution de protochlorure de chrome, l'alcool est réduit, et à la longue, il ne se dépose que de l'oxalate de sesquioxyde. Du reste, dans la préparation que nous venons d'indiquer, en même temps que l'oxalate de protoxyde se forme, une partie du chrome est peroxydée et fournit des sels verts solubles dont on se débarrasse par des lavages.

Propriétés. — Le protoxalate de protoxyde de chrome est une poudre jaune parfaitement cristallisée, dont la couleur se rapproche de celle de l'oxalate ferreux. Sa densité est de 2,468. C'est le plus stable des sels de protoxyde de chrome obtenus jusqu'ici. On peut facilement, lorsque la température n'est pas supérieure à 6 ou 8 degrés, laver ce sel en présence de l'air. Lorsqu'il est sec, il se conserve très bien, même dans des vases ouverts abandonnés dans le laboratoire. Il présente donc, sous ce rapport, une grande analogie avec l'oxalate de protoxyde de fer.

Chauffé dans un courant d'hydrogène sulfuré, il donne une poudre noire de sulfure de chrome. Dans un courant de chlore sec au rouge sombre, il se transforme en sesquichlorure de chrome. Dans un courant d'hydrogène à 440 degrés, il se

décompose, en laissant cette variété de sesquioxyde de chrome facilement attaquable par le chlore et l'hydrogène sulfuré. Il en est de même en le chauffant dans un tube fermé. Il existe donc ici une différence notable entre l'oxalate chromeux et l'oxalate ferreux. Ce dernier, en effet, peut, ainsi que le protoxalate d'uranium, fournir par sa calcination un protoxyde pyrophorique. Le même fait ne se présente pas pour l'oxalate de protoxyde de chrome. Cela n'a rien qui doive nous surprendre, puisque l'on sait, d'après M. Debray, qu'un mélange à volumes égaux d'acide carbonique et d'oxyde de carbone, agit de façon très différente sur les divers métaux. Dans un semblable milieu, vers 1 000 degrés, le fer fournira un protoxyde, le molybdène et le tungstène des bioxydes, et le chrome un sesquioxyde.

SUCCINATE DE PROTOXYDE DE CHROME

Möberg a obtenu ce composé en mélangeant des solutions de succinate d'ammoniaque et de protochlorure de chrome.

Sel rouge, pouvant fournir de petits cristaux, peu solubles dans l'eau et instables en présence de l'air atmosphérique.

SALICYLATE DE PROTOXYDE DE CHROME

On prépare le salicylate de protoxyde de chrome par double décomposition entre un salicylate alcalin et une solution de protochlorure de chrome.

Poudre rouge cristalline, s'échauffant rapidement en présence de l'oxygène de l'air, et passant immédiatement à l'état de composé de sesquioxyde. Maintenu à 100 degrés dans un courant d'hydrogène pur, ce sel devient anhydre. En présence de l'eau il se dédouble en acide salicylique et en salicylate basique.

SELS DE SESQUIOXYDE DE CHROME

Généralités. — Le sesquioxyde de chrome fournit, avec les acides, un assez grand nombre de combinaisons salines, présentant de l'analogie avec les sels d'alumine et de sesquioxyde de fer.

A l'état hydraté, les sels de sesquioxyde de chrome présentent deux modifications distinctes : ils sont verts ou violets sans que leur composition soit modifiée.

Les sels verts ont en dissolution une belle couleur vert émeraude et sont incristallisables. Dans le vide sec, ils fournissent un sirop vert foncé entièrement soluble dans l'eau.

Les sels violets cristallisent facilement, mais aussitôt qu'ils atteignent une température voisine de 100 degrés, ils fournissent la modification verte incristallisable.

On ne doit considérer comme verts que les sels de sesquioxyde de chrome qui, par transmission, paraissent tels à la lumière du gaz. Les solutions qui semblent vertes à la lumière solaire, peuvent contenir une forte proportion de sel violet. Cette réaction de la lumière artificielle est tellement sensible, qu'il est facile d'observer qu'une solution d'alun violet, franchement vert quelques minutes après l'ébullition, a déjà repris une heure après une teinte d'un violet bien caractérisé. [Etard. *Comptes rendus*, t. LXXXIV, p. 1090].

En général, les dissolutions des sels verts deviennent violettes à la longue. Si l'on ajoute une petite quantité d'acide azotique à la solution d'un sel vert, on active sa transformation [Lœwel].

Divers réactifs permettent de passer immédiatement d'une modification à l'autre. Les sels verts, en solution étendue, deviennent d'un violet carmin dès qu'on les additionne à froid d'une petite quantité d'azotite de potasse. La teinte carminée, qui se développe au moment du mélange des deux dissolutions et qui ressemble à celle des composés amidochromiques, disparaît peu à peu et passe au bleu violet de l'alun de chrome. Le sulfocyanure de potassium produit plus lentement les mêmes phénomènes [Etard. *Comptes rendus*, t. LXXX, p. 1306].

Les sels violets deviennent vert clair en quelques secondes à froid, sous l'influence des arséniates ou de l'acide arsénique libre. Ils ne peuvent plus alors revenir au violet par les azotites [Etard. *Loc. cit.*].

Nous rappelons ici que nous désignons sous le nom de sels violets tous les sels de chrome dont la couleur peut varier du grenat au violet.

Les caractères chimiques présentés par les solutions des sels verts ou violets sont bien différents. C'est ainsi que pour les sels violets, la précipitation du chlore par l'azotate d'argent ou de l'acide sulfurique par le chlorure de baryum est complète. Une solution verte de sesquichlorure de chrome ne laissera précipiter à la température ordinaire que les deux tiers de son chlore par un sel d'argent soluble [Peligot]. Le sulfate violet de chrome en solution dans l'eau précipitera incomplètement par le chlorure de baryum à froid [Lœwel].

L'ammoniaque fournit un précipité avec les solutions vertes et violettes; mais l'oxyde des sels verts est insoluble dans un excès de réactif, tandis que l'oxyde de la modification violette s'y dissout assez rapidement en donnant une couleur rouge [Fremy].

Le phosphate violet de chrome qui est insoluble, mis en présence d'une solution d'azotate d'argent, se transforme facilement à froid, comme la plupart des phosphates de protoxyde, en phosphate jaune d'argent; le phosphate vert de chrome, obtenu en chauffant le premier à 100 degrés, ne subit plus cette transformation ; au contraire du phosphate d'argent, porté à l'ébullition avec une dissolution un peu concentrée de sel vert de chrome, donne un précipité de phosphate vert qui se comporte, dans ces conditions, comme un phosphate de sesquioxyde [H. Debray].

L'explication qui nous semble la plus simple, consiste à admettre deux variétés de sesquioxyde de chrome, l'une verte et l'autre violette, pouvant fournir chacune une série de sels, et permettant de passer de l'une à l'autre suivant les conditions de température et de milieu.

La modification violette serait stable à froid et la verte à chaud. On pourrait donc obtenir l'une ou l'autre variété dans le même liquide, comme on obtient des

cristaux de soufre prismatique ou de soufre octaédrique dans le sulfure de carbone suivant la température à laquelle se fait l'expérience.

Nous croyons devoir rapporter ici l'expérience suivante, que nous avons déjà citée à propos de l'hydrate de sesquioxyde de chrome. Lorsqu'on précipite à froid un sel de la modification violette par la potasse ou la soude, et qu'on redissout, après l'avoir lavé, ce précipité dans un acide, on obtient un sel de la modification violette. Si l'on précipite de même un sel de la modification verte et qu'on redissolve le précipité dans un acide, on obtient un nouveau sel appartenant à la modification verte. Il suit de là que la propriété en question appartient à l'oxyde précipité [Berzélius. *Traité de chimie*, 2[e] édit. française, t. IV, p. 605].

SULFATE VIOLET (Cr^2O^3, $3SO^3$, 15HO)

Préparation. — Schrœtter obtient ce composé de la manière suivante : On mélange 8 parties de sesquioxyde de chrome hydraté desséché à 100 degrés avec 9 à 10 parties d'acide sulfurique concentré, et on laisse ce mélange se transformer lentement en une liqueur verte; celle-ci reste ensuite pendant quelques semaines abandonnée à elle-même dans un vase incomplètement fermé à la température ordinaire du laboratoire. Dans ces conditions, l'acide sulfurique absorbe peu à peu l'humidité de l'air, le sel passe de la modification verte à la modification violette, et l'on obtient une masse cristalline d'un bleu vert.

En dissolvant ces cristaux dans l'eau, on obtient une solution violette qui est traitée par l'alcool. Le sulfate de sesquioxyde de chrome se précipite sous la forme d'un sable cristallin violacé, et l'excès d'acide sulfurique, ainsi que le sulfate vert incristallisable restent en solution.

Pour obtenir des cristaux plus volumineux, on redissout le sel violet dans l'eau, on ajoute de nouveau de l'alcool de manière à déterminer un léger précipité persistant. On étend ensuite une membrane mouillée sur l'ouverture du vase renfermant la solution; l'eau s'évapore insensiblement à travers la membrane, et l'alcool se concentrant peu à peu détermine la cristallisation du sel en octaèdres de couleur violacée.

Lœwel a préparé le sulfate violet en traitant une solution d'azotate de chrome violet par de l'acide sulfurique étendu. En faisant évaporer dans le vide, on obtient des cristaux analogues à ceux de Schrœtter.

Propriétés. — Ce sulfate cristallise en octaèdres réguliers qui, vus par réflexion, sont d'un rouge violet et rouge grenat par transmission. Il est très soluble dans l'eau; 100 parties de sel n'exigent que 83 parties d'eau froide pour se dissoudre.

SULFATE VIOLET DE SESQUIOXYDE DE CHROME (Cr^2O^3, $3SO^3$, 18HO)

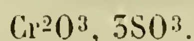
Ce sulfate cristallise avec 18 équivalents d'eau comme le sulfate d'alumine

$Al^2O^3, 3SO^3, 18HO$. Il a été obtenu par Traube qui l'a confondu avec le sulfate à 15 équivalents d'eau, et c'est M. Etard qui en a établi la composition.

Préparation. — On prépare un mélange d'une partie et demie d'acide sulfurique concentré et de deux parties et quart d'eau dans lequel on dissout une partie d'acide chromique. Le tout est placé dans un cristallisoir, et, à la surface du liquide, surnage une capsule contenant de l'éther. On recouvre l'appareil d'une cloche et on l'abandonne à lui-même pendant plusieurs jours. La vapeur d'éther réduit lentement l'acide chromique ; il se produit une masse de petits cristaux violacés que l'on jette sur un filtre et qu'on lave ensuite à l'alcool.

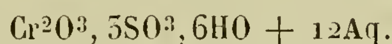
Propriétés. — Le sulfate chromique, ainsi préparé, est un beau sel violet, inaltérable à l'air, cristallisé en lamelles et présentant une composition bien définie. Séché à l'air libre, il contient 18 équivalents d'eau. Il perd 30,5 de son poids à l'étuve à 100 degrés, et se transforme alors par perte de 12HO en sulfate vert cristallisé par pseudomorphose et renfermant $Cr^2O^3, 3SO^3, 6HO$ [Etard. *Comptes rendus*, t. LXXXIV, p. 1090].

Ce dernier sel, qui est devenu déliquescent, peut perdre ces 6 équivalents d'eau et se transformer en sulfate anhydre.



$$Cr^2O^3, 3SO^3.$$

D'après ces recherches, M. Etard a donc été conduit à assigner la formule suivante au sulfate violet de chrome.



$$Cr^2O^3, 3SO^3, 6HO + 12Aq.$$

SULFATE VERT.

On peut l'obtenir en dissolvant l'hydrate de sesquioxyde de chrome dans l'acide sulfurique concentré. La dissolution, qui se fait avec facilité pour peu que l'on élève la température, fournit un liquide renfermant toujours un excès d'acide sulfurique.

Il vaut mieux chauffer le sulfate violet qui, en fondant dans son eau de cristallisation, passe rapidement à la modification verte. Si l'on dissout le sel violet dans l'eau, et qu'on chauffe le liquide entre 65 et 70 degrés, il devient vert et abandonne après évaporation une masse verte incristallisable.

Le sulfate vert de chrome est soluble dans l'alcool ; cette propriété permet de le séparer facilement du sel violet.

Lorsqu'on ajoute du chlorure de baryum en excès à une solution de sulfate vert, tout l'acide sulfurique n'est pas précipité immédiatement ; une partie de cet acide reste dans la liqueur, et forme avec la baryte et l'oxyde de chrome une combinaison soluble, instable, qui se détruit à l'ébullition [Lœwel. *Ann. de ch. et de ph.* (3), t. XIV, p. 244].

Une solution concentrée de sel vert, surtout si elle contient un faible excès d'acide, passe en quelques jours à la modification verte.

Sulfates basiques de sesquioxyde de chrome. — Berzélius, dans son traité de chimie, mentionne l'existence de deux sulfates basiques de sesquioxyde de chrome ayant pour formule $Cr^2O^3, 2SO^3$ et $3Cr^2O^3, 2SO^3$. Le premier de ces composés s'obtient en dissolvant le sesquioxyde de chrome hydraté dans de l'acide sulfurique légèrement étendu. La solution verte, ainsi préparée, fournit, après évaporation, un résidu vert, soluble dans une petite quantité d'eau et se précipitant en présence d'un excès de liquide.

Le sulfate de formule $3Cr^2O^3, 2SO^3$ s'obtient en faisant bouillir la solution du sulfate précédent, ou en précipitant incomplètement le sulfate neutre par la potasse ou la soude. C'est une poudre d'un vert clair très hygroscopique qui, desséchée à 100 degrés, renferme 28,25 d'eau pour 100. Le sel est soluble dans les acides, mais sa solubilité diminue à mesure que la température s'élève. Calciné avec les alcalis ou les carbonates alcalins, il se décompose incomplètement.

Ces deux sulfates basiques ne présentent aucun indice de cristallisation.

SULFATE ROUGE INSOLUBLE ($Cr^2O^3, 3SO^3, SO^3HO$)

Préparation. — On obtient ce composé en chauffant le sulfate de chrome hydraté en présence d'un excès d'acide sulfurique sans porter ce dernier à l'ébullition. Si l'acide est en grand excès, la liqueur se trouble et il se dépose une poudre de couleur fleur de pêcher dont la teinte s'affaiblit par refroidissement. Avec une faible quantité d'acide, il reste une matière transparente, fondue, d'un jaune clair, qui, après évaporation, fournit le sulfate rouge.

Traube l'a préparé en mettant en présence d'un excès d'acide sulfurique à chaud de l'oxyde de chrome hydraté, un sel de chrome ou un chromate [*Ann. de Millon et Reiset*, 1849, p. 146].

La meilleure méthode de préparation est celle de Kopp. Elle consiste à projeter peu à peu du bichromate de potasse en poudre dans un grand excès d'acide sulfurique monohydraté, maintenu à une température un peu inférieure à celle de son point d'ébullition. Il se précipite une poudre violacée cristalline, et il ne reste point trace de sel de chrome en solution dans l'acide. Le précipité est filtré sur du coton de verre, lavé à l'eau et séché [Kopp. *Comptes rendus*, t. XVIII, p. 1156].

Propriétés. — Ce sulfate, d'une couleur rougeâtre à la lumière solaire et verte à la lumière du gaz, est insoluble dans l'eau et les acides. Il n'est pas décomposé par les solutions alcalines à la température ordinaire ; à l'ébullition, la potasse ne le décompose qu'incomplètement. La chaleur le transforme en sesquioxyde de chrome, acide sulfureux et oxygène.

ALUNS DE CHROME

Le sulfate de sesquioxyde de chrome $Cr^2O^3, 3SO^3$ peut s'unir aux sulfates alcalins et fournir une série de sels doubles dont la formule générale est :



$$Cr^2O^3, 3SO^3, RO, SO^3, 24HO.$$

Ces composés ont la même constitution et renferment la même proportion d'eau que les aluns, sels doubles d'alumine de forme



$$Al^2O^3, 3SO^3, RO, SO^3, 24HO.$$

Ils sont isomorphes avec eux, cristallisent tous dans le système cubique. A cause de la similitude de leurs propriétés, on a donné le nom d'aluns de chrome à ces sulfates doubles d'alcali et de sesquioxyde de chrome.

Comme tous les sels de chrome, ces composés peuvent nous donner des sels verts et des sels violets. Si nous maintenons quelques instants un alun violet à la température de 100 degrés, il se transformera en un sel vert incristallisable.

On avait pensé que le sel vert n'était qu'un mélange des deux sulfates. Cette supposition était fondée en partie sur ce que les sels doubles ne cristallisent pas, et en partie sur une assertion de Fischer, d'après laquelle la solution d'alun vert, soumise à l'évaporation, laisse cristalliser isolément le sulfate de potasse, tandis que le sulfate de chrome reste comme résidu.

Schrœtter a démontré depuis que le sulfate de potasse ne se sépare dans ces conditions qu'en très petite quantité, et que lorsqu'on ajoute de l'alcool à la solution verte, le sel double se précipite sous forme d'un épais sirop de couleur verte. L'alcool se colore très légèrement en vert, et il se dépose sur les parois du vase un peu de sulfate de potasse, correspondant au sulfate de chrome libre que l'alcool dissout. Si la combinaison des deux sels n'existait pas dans la modification verte, le sulfate de chrome se dissoudrait entièrement dans l'alcool et le sulfate de potasse serait précipité.

SULFATE DOUBLE DE SESQUIOXYDE DE CHROME ET DE POTASSE



$$(Cr^2O^3, 3SO^3, KO, SO^3, 24HO)$$

Préparation. — 1° On peut obtenir l'alun violet de chrome et de potasse en dissolvant les deux sulfates dans l'eau, d'après les proportions équivalentes indiquées par la formule précédente.

2° On fait dissoudre à chaud 150 grammes de bichromate de potasse dans 1 litre d'eau, et l'on ajoute 250 grammes d'acide sulfurique. Dans ce mélange refroidi, on verse peu à peu 60 grammes d'alcool, en évitant l'échauffement du liquide.

L'alcool s'oxyde, se transforme en acide acétique et en aldéhyde en s'emparant de la moitié de l'oxygène de l'acide chromique qui passe à l'état de sesquioxyde de chrome. Le lendemain, on trouve au fond du ballon dans lequel on a fait cette préparation, de gros cristaux octaédriques d'alun violet.

Si le dégagement de chaleur résultant de l'oxydation de l'alcool a été trop considérable, ou si l'on a fait bouillir le liquide, la solution prend une teinte verte et la cristallisation ne s'effectue que plusieurs jours après, lorsque l'alun vert se transforme en alun violet. Un excès d'acide favorise cette cristallisation.

3° Une autre méthode, indiquée par Hertwig, consiste à additionner une solution de bichromate de potasse, d'acide sulfurique, à placer le vase contenant la solution dans un autre plus grand, rempli d'eau froide et à faire arriver dans le mélange un courant de gaz acide sulfureux. Ce dernier corps se transforme en acide sulfurique aux dépens de l'oxygène de l'acide chromique. Il se produit du sulfate de potasse et du sulfate de sesquioxyde de chrome qui fournissent rapidement, par leur union, un dépôt d'alun de chrome cristallisé.



$$KO{,}2CrO^3 + SO^3 + 3SO^2 + 24HO = KO{,}SO^3{,}Cr^2O^3{,}3SO^3{,}24HO.$$

On maintient un thermomètre dans le liquide et l'on règle le courant d'acide sulfureux, de façon que la température ne dépasse pas 40 degrés.

4° Lielegg a conseillé de décomposer le bichromate de potasse par l'acide sulfurique en présence de l'acide oxalique. La réduction se faisant à froid, on n'a pas à redouter la formation du sel vert [*Dingl. Polyt. Journ.*, t. CCVII, p. 321].

Propriétés. — L'alun violet de chrome et de potasse cristallise en beaux octaèdres de couleur pourpre foncée qui, vus par transmission, sont d'un rouge de rubis. Sa dissolution aqueuse est violacée; chauffée entre 60 et 80 degrés, elle devient verte.

Les densités des solutions d'alun de chrome, déterminées à la température de 17°,5 sont les suivantes :

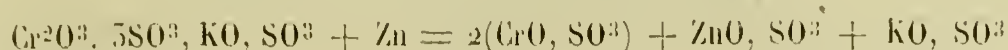
Richesse en alun	Densité
2 pour 100	1,0076
10 —	1,0342
20 —	1,0746
30 —	1,1274
36 —	1,1657

[B. Franz, *Journ. prakt. Chem.* (2), t. V, p. 274].

Lorsque l'on maintient les cristaux d'alun violet à la température de 200 degrés jusqu'à ce qu'ils ne changent plus de poids, ils perdent 22 équivalents d'eau. Le sel vert restant, qui ne contient plus que 2 équivalents d'eau, est insoluble dans l'eau froide, mais se dissout lentement dans l'eau bouillante.

Entre 300 et 400 degrés, l'alun violet devient anhydre ; il est alors insoluble dans l'eau, et ne se dissout que faiblement dans les acides. Soumis à une légère calcination, il perd de l'acide sulfurique et devient d'un gris violacé.

La solution d'alun de chrome se réduit facilement en présence du zinc. Il se dégage de l'hydrogène, et il reste un mélange de sulfate de protoxyde de chrome, de sulfate de potasse et de sulfate de zinc.



$$Cr^2O^3, 3SO^3, KO, SO^3 + Zn = 2(CrO, SO^3) + ZnO, SO^3 + KO, SO^3$$

Le liquide prend bientôt une belle teinte bleue, et il se dépose ordinairement, sur les grenailles de zinc, des cristaux de sulfate double de potasse et d'oxyde de zinc. Cette réduction doit se faire à l'abri de l'oxygène de l'air, afin que le sulfate de protoxyde de chrome ne se peroxyde pas.

SULFATE DOUBLE DE SESQUIOXYDE DE CHROME ET DE SOUDE



$$(Cr^2O^3, 3SO^3, NaO, SO^3, 24HO).$$

Ce composé se prépare comme le précédent en remplaçant le bichromate de potasse par du bichromate de soude.

On l'obtient assez difficilement cristallisé en évaporant sa solution dans le vide sec. C'est un sel efflorescent. Maintenu à la température de 100 degrés, il donne un sel vert ne contenant plus que 8 équivalents d'eau.

SULFATE DOUBLE DE SESQUIOXYDE DE CHROME ET D'AMMONIAQUE



$$(Cr^2O^3, 3SO^3, AzH^4O, SO^3, 24HO)$$

On prépare cet alun en mélangeant des solutions concentrées et froides de sulfate de sesquioxyde de chrome violet et de sulfate d'ammoniaque. On obtient ainsi une poudre d'un bleu de lavande qui, redissoute dans l'eau, peut fournir par évaporation lente de beaux cristaux octaédriques d'une densité de 1,736.

Ce sulfate double est moins soluble que celui de potasse. Sa solution aqueuse n'est pas précipitée par l'alcool. Le sel vert ne se forme dans la solution que si cette dernière a été portée à 75 degrés, et la liqueur refroidie reproduit, une dizaine de jours plus tard, la modification violette.

Les cristaux violets fondent à 100 degrés, perdent 18 équivalents d'eau et laissent un liquide sirupeux, vert clair, qui se solidifie par le refroidissement. A la température de 300 degrés, l'eau est complètement chassée et le sel reste anhydre.

Ces aluns de chrome, traités par les alcalis, fournissent des précipités de sulfates doubles qui n'ont pas été étudiés.

COMBINAISONS DU SULFATE DE SESQUIOXYDE DE CHROME AVEC LES SESQUISULFATES MÉTALLIQUES

Sulfate de sesquioxyde de chrome et d'alumine (Cr^2O^3, $3SO^3$, Al^2O^3), $3SO^3$. — Ce sel se prépare en dissolvant, en proportions équivalentes, les deux sulfates dans la moindre quantité d'eau possible et en ajoutant un grand excès d'acide sulfurique concentré. Ce mélange chauffé perd son eau, et l'on obtient ainsi une solution homogène de sesquisulfates dans l'acide sulfurique monohydraté. Vers 200 degrés cette solution se trouble, et il se précipite une matière cristallisée renfermant les deux sulfates en proportions équivalentes. Avant le refroidissement complet de la masse, on filtre à la trompe sur du coton de verre, on lave à l'acide sulfurique concentré pur, puis à l'acide acétique cristallisable pour enlever l'acide sulfurique; enfin, on finit de laver à l'éther exempt d'alcool et l'on sèche à la température ordinaire. Le sel ainsi obtenu est un sable cristallin vert, insoluble dans l'eau [A. Etard. *Comptes rendus,* t. LXXXVI, p. 1399].

Sulfate de sesquioxyde de chrome et de fer (Cr^2O^3, $3SO^3$, Fe^2O^3, $3SO^3$). — Ce sel se prépare exactement comme le précédent. C'est une matière insoluble, cristallisée, verdâtre.

Sulfate de sesquioxyde de chrome et de manganèse (Cr^2O^3, $3SO^3$, Mn^2O^3, $3SO^3$). — Bien que le sulfate de sesquioxyde de manganèse soit difficile à obtenir, on peut préparer facilement le sel double en mettant dans une capsule un mélange, à équivalents convenables, de chlorures de chrome et de manganèse en présence d'un grand excès d'acide sulfurique. En chauffant, on obtient une solution homogène de sulfates chromique et manganeux. On peroxyde ce dernier en versant par petites portions dans la capsule un mélange à parties égales d'acide sulfurique et d'acide azotique maintenu à 120 degrés. Le contenu de la capsule doit être porté ensuite à une température voisine de 300 degrés.

On voit bientôt se précipiter un sable cristallisé, brillant, d'un brun chocolat, présentant la composition indiquée. Ce sel se décompose en présence de l'eau.

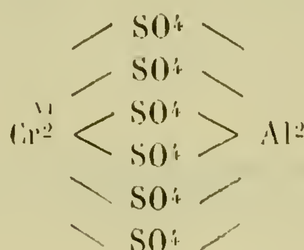
Le sulfate de protoxyde de manganèse, qui se peroxyde si aisément en présence du sesquisulfate de chrome et d'autres sesquisulfates, n'est aucunement modifié à l'état isolé, dans les conditions indiquées plus haut [A. Etard. *Loco citato*].

L'analogie des sels doubles précédents avec le sulfate chromique de la modification rouge, a conduit M. Etard à penser que ce dernier sel devait être représenté par une formule analogue soit ($Cr^2O^33SO^3$, $Cr^2O^33SO^3$) ou $[Cr^2O^3(SO^3)^3]^2$ qui en ferait un polymère du sulfate chromique violet soluble dans l'eau.

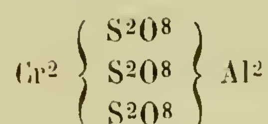
Les conditions de production du sulfate rouge de chrome sont les mêmes que celles où prennent naissance les sels de M. Etard. Ainsi en dissolvant du sulfate chromique violet, dans l'acide sulfurique et portant le tout à la température de 200 degrés, il se précipite du sulfate chromique rouge insoluble.

L'auteur admet que la formation de ces composés dépend de la fonction biba-

sique de l'acide sulfurique. Chaque molécule d'acide bibasique servant, selon lui, de trait d'union entre les deux métaux. Les mémoires originaux [*Comp. rend. et Bull. de la Soc. chim.*] renferment pour cette interprétation la formule atomique :



que l'on peut rendre en équivalents à condition d'écrire l'acide sulfurique $S^2O^8H^2 = S^2O^6, 2HO$, c'est-à-dire en le représentant avec la fonction bibasique qu'il possède. Le même schéma devient :

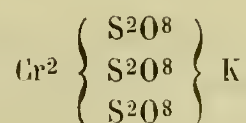


Combinaisons du sulfate de sesquioxyde de chrome et du sulfate de potasse ($Cr^2O^3, 3SO^3, KO, 3SO^3$).

Cette substance se prépare en projettant du sesquichlorure de chrome violet dans une capsule de platine contenant du bisulfate de potasse en fusion ; il se dégage de l'acide chlorhydrique et le nouveau sel reste dissous dans la masse. On laisse refroidir lentement, on concasse le produit solide, et l'on traite par l'eau roide qui abandonne à l'état de pureté le nouveau sel insoluble.

Ce sel, que M. Etard appelle kalisulfate de chrome, est d'un vert pâle ; préparé en petites quantités, il est formé d'aiguilles cotonneuses ; quand on fait la préparation sur quelques centaines de grammes, il se présente en longues aiguilles brillantes.

Le kalisulfate de chrome est le sel chromique du bisulfate de potasse $SO^3KO, SO^3HO = S^2O^8KH$ considéré comme acide ; on peut dès lors le rattacher aux sels précédents par la formule



On sait qu'un certain nombre de sulfates de sesquioxyde, notamment ceux appartenant à la série des métaux rares (Lanthane, Didyme, Yttrium, etc.), forment des sulfates doubles de ce type.

SULFITE DE SESQUIOXYDE DE CHROME

L'acide sulfureux en disolution aqueuse dissout facilement l'hydrate de sesquioxyde de chrome. Si l'on porte le tout à l'ébullition, l'excès d'acide sulfureux se dégage et il se précipite une poudre verte de sulfite de chrome.

Berthier recommande l'emploi de l'acide sulfureux pour séparer le sesquioxyde

de chrome du protoxyde de fer ; ce dernier corps, d'après ses recherches, n'étant pas dissous par cet acide.

On pourrait aussi, d'après Berlin, obtenir un sulfite de chrome en précipitant une solution de sesquichlorure de chrome par un sulfite alcalin.

AZOTATE DE SESQUIOXYDE DE CHROME

Ce composé se prépare en dissolvant l'hydrate de sesquioxyde de chrome dans l'acide azotique. Par évaporation, on obtient des croûtes de couleur foncée qui prennent lentement une couleur violacée et qui sont amorphes.

Porté à 100 degrés, ce composé fournit un sel vert. Le sel violet est soluble dans l'eau. Chauffé vers 300 degrés, il se décompose en laissant du bioxyde de chrome anhydre insoluble dans les acides étendus.

PHOSPHATE DE SESQUIOXYDE DE CHROME

On peut préparer ce sel en versant du phosphate de soude dans une solution d'alun de chrome violet. Le précipité volumineux qui s'est produit se transforme en quelques jours en une masse cristalline de phosphate violet de sesquioxyde de chrome. Ce composé aurait pour formule $Cr^2O^3, PhO^5, 12HO$.

Rammelsberg aurait obtenu un autre hydrate à 12 équivalents d'eau en produisant le sel dans une solution acide.

Ce chimiste indique aussi qu'en ajoutant goutte à goutte l'alun de chrome dans un grand excès de phosphate de soude, on obtient un précipité vert floconneux, traversant les filtres et ayant pour formule



$$Cr^2O^3, PhO^5, 6HO$$

[Rammelsberg. *Annalen der Phys. und Pharm.*, t. LXVIII, p. 383].

M. Debray a démontré que le phosphate violet de chrome décompose à froid la solution d'azotate d'argent, ce qui fournit un procédé assez précis d'analyse.

La chaleur transforme le phosphate violet en phosphate vert. On peut aussi préparer ce dernier composé, en précipitant une solution d'un sel vert de chrome par un phosphate soluble.

Le composé préparé à chaud aurait, d'après Schwarzenberg, la formule $2Cr^2O^3, PhO^5, 7HO$.

M. Carnot a conseillé l'emploi du phosphate de chrome comme matière colorante verte. Pour obtenir ce composé, il réduit une solution de chromate alcalin par l'hyposulfite de soude en présence d'acide phosphorique.

Cette couleur, absolument inoffensive, pourrait aussi être fixée sur tissu, en produisant le phosphate de chrome au moyen de bains choisis [A. Carnot. *Sur le phosphate de chrome et son utilisation dans l'analyse chimique et dans l'industrie. Comptes rendus*, t. XCIV, p. 1313].

IODATE DE SESQUIOXYDE DE CHROME

Poudre d'un bleu pâle, insoluble, que l'on obtient par double décomposition.

BORATE DE SESQUIOXYDE DE CHROME

Ce composé s'obtient en traitant une solution de sesquichlorure ou d'un sel de sesquioxyde de chrome par du borate de soude. Poudre bleue, amorphe, peu soluble dans l'eau, mais soluble dans les borates alcalins.

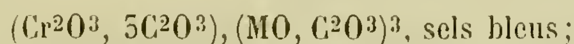
CARBONATE DE SESQUIOXYDE DE CHROME

Le précipité gris verdâtre qui se forme quand on verse du carbonate de soude dans une solution d'un sel de sesquioxyde de chrome neutre est un mélange d'oxyde de chrome hydraté et de carbonate alcalin. On ne connaît pas encore de combinaison bien définie d'acide carbonique et de sesquioxyde de chrome.

OXALATES DE SESQUIOXYDE DE CHROME

L'aspect sous lequel se présente l'oxalate de chrome varie avec la méthode qu'on a employée pour le préparer. On obtient de l'oxalate de chrome sous la forme d'une poudre colorée en vert pâle, quand on précipite le chlorure de chrome par l'oxalate d'ammoniaque. L'oxalate de chrome que l'on produit en faisant dissoudre, à chaud, de l'oxyde de chrome hydraté dans de l'acide oxalique présente l'aspect d'une masse colorée en vert.

Enfin, l'oxalate de chrome que l'on prépare en faisant dissoudre, à froid, de l'oxyde de chrome hydraté dans de l'acide oxalique se présente sous la forme d'une masse colorée en noir violacé. L'oxalate vert et l'oxalate rouge de chrome se combinent avec les oxalates alcalins et forment deux séries de sels doubles, bleus et rouges. Ces oxalates doubles ont pour formule générale


$(Cr^2O^3, 3C^2O^3), (MO, C^2O^3)^3$, sels bleus;


$(Cr^2O^3, 3C^2O^3), (MO, C^2O^3)$, sels rouges.

OXALATE BLEU DE CHROME ET DE POTASSE $[(Cr^2O^3, 3C^2O^3), (KO, C^2O^3)^3, 6HO]$

Ce sel cristallise sous la forme de prismes. Ces cristaux paraissent noirs par réflexion et bleus par transmission, ils perdent 11 pour 100 d'eau à 100 degrés.

L'oxalate de chrome et de potasse est soluble dans l'eau et forme une dissolution qui paraît verte par réflexion et rouge par transmission.

Si l'on fait bouillir pendant quelque temps cette solution dans une capsule, elle laisse déposer une masse amorphe de couleur verte. Lorsqu'on fait dissoudre cette masse dans l'eau, on obtient une liqueur qui, soumise à l'évaporation libre, laisse déposer des cristaux d'oxalate bleu de chrome et de potasse.

On prépare l'oxalate de chrome et de potasse par deux méthodes différentes : La première méthode consiste à saturer par l'oxyde de chrome hydraté une dissolution de bioxalate de potasse [Malaguti].

La seconde méthode consiste à faire dissoudre à chaud, dans 1 partie d'eau : 1 partie de bichromate de potasse, 2 parties d'acide oxalique [Grégory].

OXALATE ROUGE DE CHROME ET DE POTASSE [$(Cr^2O^3, 5C^2O^3), (KO, C^2O^3), 4HO$]

Ce sel cristallise en tables rhomboïdales de couleur rouge : il est soluble dans 10 parties d'eau froide et forme une dissolution rouge. Cette solution se colore en vert, quand on la fait bouillir, et laisse déposer une matière verte amorphe.

On prépare l'oxalate rouge de chrome et de potasse en saturant par l'oxyde de chrome hydraté une dissolution de quadroxalate de potasse [Croft].

OXALATE BLEU DE CHROME ET DE SOUDE $(Cr^2O^3, 5C^2O^3), (NaO, C^2O^3)^3, 9HO$.

Ce sel cristallise en tables hexagonales ou en prismes rhomboïdaux.

Il paraît noir par réflexion et bleu par transmission.

On le prépare en saturant par l'oxyde de chrome hydraté une dissolution bouillante de bioxalate de soude.

OXALATE BLEU DE CHROME ET D'AMMONIAQUE [$(Cr^2O^3, 5C^2O^3).(AzH^3.HO, C^2O^3)^3, 6HO$]

Cet oxalate est isomorphe avec l'oxalate bleu de chrome et de potasse. Il cristallise en paillettes de couleur bleue, qui sont solubles dans 1 partie d'eau froide et dans une moindre quantité d'eau bouillante.

On obtient l'oxalate bleu de chrome et d'ammoniaque en saturant, par l'oxyde de chrome hydraté, une dissolution bouillante de bioxalate d'ammoniaque.

OXALATE ROUGE DE CHROME ET D'AMMONIAQUE [$(Cr^2O^3, 5C^2O^3).(AzH^3.HO, C^2O^3) 8HO$]

Ce sel se prépare en saturant par l'oxyde de chrome hydraté une dissolution bouillante de quadroxalate d'ammoniaque.

OXALATE BLEU DE CHROME ET DE BARYTE [$(Cr^2O^3,3C^2O^3),(BaO,C^2O^3)^3$, 12HO et 18HO]

Cet oxalate cristallise en petites aiguilles d'un violet foncé. Il est à peine soluble dans l'eau froide, et soluble dans 30 parties d'eau bouillante.

On le prépare en versant un sel de baryte dans une dissolution bleue de chrome et d'ammoniaque.

OXALATE BLEU DE CHROME ET DE CHAUX [$(Cr^2O^3,3C^2O^3),(CaO,C^2O^3)^3$, 18HO et 36HO]

Ce sel cristallise en aiguilles d'un violet foncé ; il est presque insoluble dans l'eau [M. Rees-Reece].

OXALATE BLEU DE CHROME ET DE PLOMB [$(Cr^2O^3,3C^2O^3),(PbO,C^2O^3)^3$, 15HO]

Cet oxalate est d'un bleu grisâtre et pulvérulent. On le produit en mélangeant une dissolution d'acétate de plomb avec une dissolution d'oxalate bleu de chrome et de potasse.

OXALATE BLEU DE CHROME ET D'ARGENT [$(Cr^2O^3,3C^2O^3),(AgO,C^2O^3)^3$, 19HO]

L'oxalate de chrome et d'argent cristallise en aiguilles brillantes d'un bleu foncé. Ces aiguilles se dissolvent dans 65 parties d'eau froide et dans 9 parties d'eau bouillante. On les obtient en abandonnant à lui-même un mélange d'azotate d'argent et d'oxalate de chrome et de potasse.

TARTRATE DE SESQUIOXYDE DE CHROME

Ce sel est violet; pour l'obtenir, on fait dissoudre de l'oxyde de chrome hydraté dans de l'acide tartrique, et l'on abandonne la liqueur à l'évaporation spontanée.

Un bitartrate de chrome, $Cr^2O^3, HO, C^8H^4O^{10}$, paraît se produire, quand on décompose par l'hydrogène sulfuré le précipité vert bleuâtre que l'on obtient, en versant de l'acétate de plomb dans une dissolution de tartrate de chrome et de potasse.

TARTRATES DE SESQUIOXYDE DE CHROME ET DE POTASSE

Le tartrate de chrome se combine en plusieurs proportions à la potasse.

On connaît un tartrate de chrome et de potasse, $Cr^2O^3, KO, C^8H^4O^{10}, 7HO$, qui offre l'aspect d'une masse vitreuse colorée en vert ; ce sel est très soluble dans l'eau ,

l'alcool le précipite de sa dissolution aqueuse. Lorsqu'on le calcine à l'air, il ne répand pas comme les autres tartrates, une odeur de sucre brulé. Pour l'obtenir, on ajoute peu à peu de l'acide tartrique en poudre à une dissolution chaude de bichromate de potasse, en ayant soin de s'arrêter aussitôt qu'il ne se dégage plus d'acide carbonique. On soumet ensuite la liqueur à l'évaporation.

Un tartrate de chrome et de potasse, ayant l'aspect de grains cristallins colorés en vert foncé, se produit quand on verse une dissolution du sel précédent dans une dissolution de tartrate neutre de potasse. Ce nouveau tartrate de chrome et de potasse renferme 3 équivalents d'oxyde de chrome pour 1 équivalent de potasse.

RACÉMATE DE SESQUIOXYDE DE CHROME

Ce sel est cristallin, de couleur violette et soluble dans l'eau.

On l'obtient en traitant l'oxyde de chrome hydraté par solution bouillante d'acide racémique.

Lorsqu'on verse de l'alcool dans une dissolution de racémate de chrome, il se précipite un sous-sel violet. Ce composé noircit en se desséchant; il est insoluble dans l'eau pure, mais il se dissout facilement dans une eau additionnée d'acide racémique.

Le racémate de chrome forme avec la potasse un sel double amorphe, d'un violet très foncé.

LACTATE DE SESQUIOXYDE DE CHROME

L'acide lactique forme avec le sesquioxyde de chrome un composé incristallisable que l'on obtient par double décomposition.

ACÉTATE DE SESQUIOXYDE DE CHROME

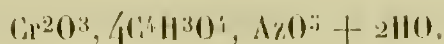
L'acide acétique dissout le sesquioxyde de chrome hydraté et laisse par évaporation un sel cristallin ressemblant au vert de gris. A la température ordinaire, le sel est soluble dans l'eau, insoluble dans l'alcool. La solution aqueuse est verte à la lumière réfléchie et rouge regardée par transparence; elle est précipitée par l'ammoniaque et le précipité est soluble dans un excès de réactif (Hugo Schiff. *Sur les combinaisons polyacides de la chimie inorganique. Ann. de ph. et de ch.* (3), t. LXVI, p. 129).

ACÉTONITRATE DE SESQUIOXYDE DE CHROME

M. Schutzenberger a étudié les acétonitrates de chrome analogues aux composés ferriques à deux acides découverts par M. Scheurer-Kestner.

En mélangeant 4 à 5 équivalents d'acétate neutre de chrome avec 1 équivalent

de nitrate neutre et en concentrant à l'ébullition, M. Schutzenberger a obtenu un sel cristallisé en feuillets verts ou en grains. Ce sel séché à 110 degrés a pour formule



$$Cr^2O^3, 4C^4H^3O^4, AzO^5 + 2HO.$$

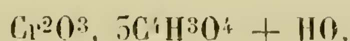
Il est soluble dans l'acide acétique cristallisable chaud, et donne, par refroidissement de beaux feuillets verts, fournissant, après dessication dans le vide ou à 100 degrés, des nombres qui conduisent à la formule



$$Cr^2O^3, 5C^4H^3O^4, AzO^5 + 8HO.$$

On observe, dans la décomposition sèche des acétonitrates étudiés par M. Schutzenberger, des phénomènes assez remarquables, dont la marche et le résultat final sont les mêmes pour tous.

Vers 200 degrés, le composé précédent dégage de l'eau et de l'acide acétique; au-dessus de 200 degrés, on voit apparaître des vapeurs nitreuses, et en même temps la masse pulvérulente prend une teinte jaune brun très prononcée. A ce moment, elle est encore soluble dans l'eau en brun sale et les réactifs décèlent la présence de l'acide chromique. Enfin, vers 350 degrés (dans la vapeur de mercure bouillant), il s'établit brusquement une réaction assez vive, accompagnée d'un dégagement gazeux qui soulève la poudre légère sous forme de petites éminences coniques. En très peu d'instants, ce phénomène est terminé; il reste alors une poudre très ténue et légère, d'un vert clair, mais franc de teinte, pyrophorique à chaud. Les termes de passage trop difficiles à obtenir purs n'ont pas été analysés; quant au produit ultime formé à 350 degrés, il ne contient plus d'azote. Préparé avec un acétonitrate purifié par plusieurs cristallisations et chauffé dans la vapeur mercurielle, dans une atmosphère renouvelée d'acide carbonique, il a donné des résultats analytiques conduisant à la formule



$$Cr^2O^3, 5C^4H^3O^4 + HO.$$

En présence de l'eau, cette poudre s'hydrate immédiatement avec élévation de température et se convertit en une pâte homogène, d'un vert foncé.

Cette pâte, étendue en couches minces sur du papier blanc ou sur une plaque de porcelaine, se dessèche sous forme d'un enduit vert foncé, doué d'une certaine transparence.

Il est possible que cette pâte verte puisse recevoir quelque application comme couleur, si l'on parvient à vaincre les difficultés de sa préparation en grand.

A mesure que l'on augmente la quantité d'eau, la pâte se gonfle de plus en plus et finit par offrir l'apparence d'une véritable solution verte. Cette solution est colloïdale, car l'addition d'un sel alcalin neutre en précipite l'acétate.

La poudre anhydre, chauffée vers 400 degrés, perd encore de l'acide acétique, tout en conservant la propriété de s'hydrater par l'eau.

Dans la vapeur de soufre bouillant, la décomposition est complète et il reste de

l'oxyde anhydre mélangé de charbon [Schützenberger. *Sur un nouvel acétate de chrome. Comptes rendus*, t. LXVI, p. 814].

SUCCINATE DE SESQUIOXYDE DE CHROME

On peut préparer ce composé en traitant une solution de sesquichlorure de chrome par un succinate alcalin. Il se dépose une poudre bleuâtre insoluble dans l'alcool.

CHROMATES

GÉNÉRALITÉS

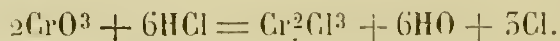
L'acide chromique, dont on connaît un hydrate cristallisé CrO^3, HO [H. Moissan], peut, comme l'acide sulfurique SO^3, HO, fournir par sa combinaison avec les bases deux séries de sels.

On appelle chromates neutres ceux dans lesquels la quantité d'oxygène de l'acide est à celle de la base dans le rapport de 3 à 1. Leur formule générale est RO, CrO^3. Il existe aussi des chromates dans lesquels le rapport de l'oxygène de l'acide à celui de la base est de 6 à 1. Ces composés sont les bichromates ayant pour formule générale $RO, 2CrO^3$.

Nous rappelons ici que Mitscherlich a obtenu un trichromate de potasse $KO, 3CrO^3$. Il existe enfin des sels basiques renfermant 2, 3 et 4 équivalents d'oxyde pour un d'acide.

Les chromates neutres, sauf les chromates alcalins et les chromates basiques, sont généralement insolubles dans l'eau. Au contraire les bichromates sont solubles. Les chromates peuvent fournir avec d'autres sels des combinaisons cristallines parfois assez compliquées.

Traités par l'acide chlorhydrique à la température de l'ébullition, tous les chromates dégagent du chlore.



$$2CrO^3 + 6HCl = Cr^2Cl^3 + 6HO + 3Cl.$$

Les réducteurs tels que l'acide sulfureux, l'acide sulfhydrique, les alcools, un grand nombre de substances organiques, ramènent l'acide chromique des chromates à l'état de sesquioxyde de chrome. Si cette réduction se produit dans un milieu acide, il se forme un sel de peroxyde de chrome.

La chaleur décompose la plupart des chromates avec production de sesquioxyde de chrome. Les chromates neutres alcalins ne sont pas décomposés dans ces conditions. Les bichromates donnent un mélange d'oxyde et de chromate neutre.

Au chalumeau, les chromates colorent les flux en vert, au feu de réduction et au feu d'oxydation. Mélangés avec du chlorure de sodium et de l'acide sulfurique de

Nordhausen, ils fournissent des fumées rouges d'acide chlorochromique Chauffés avec l'alcol et l'acide chlorhydrique, les chromates donnent du sesquichlorure qui colore la solution en vert.

CHROMATE DE POTASSE (KO, CrO^3)

Préparation. — On obtient ce composé en calcinant, pendant plusieurs heures, un mélange de 2 parties de fer chromé et de 1 partie d'azotate de potasse. On reprend la masse par l'eau, on filtre et l'on sature la solution d'acide sulfurique pour précipiter la silice et l'alumine. Le liquide, ainsi obtenu, fournit, par évaporation, des cristaux de bichromate de potasse qui sont purifiés, puis transformés en chromate neutre par une addition de carbonate de potasse.

Propriétés. — Les cristaux de chromate de potasse sont des prismes droits rhomboïdaux inaltérables à l'air, de couleur jaune, isomorphes avec le sulfate de potasse.

Ils ont une saveur désagréable, amère et persistante. Ils sont vénéneux, même à faible dose.

M. Alluard a déterminé la solubilité de ce composé aux températures suivantes

100 parties	d'eau à	0°	dissolvent	59,80	de sel
—	—	20	—	62,94	—
—	—	50	—	69,	—
—	—	100	—	79,10	—

Le chromate de potasse a une telle puissance de coloration qu'il donne une teinte jaune très sensible à quarante mille fois son poids d'eau. Il est insoluble dans l'alcool et l'éther.

La solution de chromate de potasse absorbe à froid l'acide carbonique et devient légèrement rouge. Il se forme une petite quantité de bichromate de potasse.

Le chromate de potasse est indécomposable par la chaleur. A haute température, il fond et sa couleur devient rouge ; par le refroidissement, il reprend sa teinte ordinaire.

Les cristaux de chromate neutre sont toujours anhydres et leur solution présente une réaction alcaline.

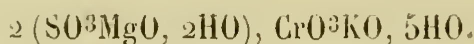
En présence de l'acide chromique et des acides énergiques, ce sel se transforme en bichromate. Le chromate neutre est même partiellement converti en bichromate par l'acide carbonique, ainsi que nous l'avons vu plus haut.

Le chlore décompose le chromate de potasse à la température du rouge en produisant du chlorure de potassium et du sesquioxyde de chrome. Quand on fait passer un courant de chlore sur un mélange de chromate de potasse et de charbon, chauffé dans un tube de porcelaine, on obtient du sesquichlorure de chrome et un chlorure double de chrome et de potassium en petits cristaux roses (Fremy).

COMBINAISON DU CHROMATE DE POTASSE AVEC LE SULFATE DE MAGNÉSIE

En faisant cristalliser une solution renfermant 2 équivalents de sulfate de magnésie et 1 de chromate de potasse, on obtient de gros prismes clinorhombiques, jaunes, très réguliers, modifiés selon *h'* et *g'* et souvent aussi sur *a*, *c*, *o*.

L'analyse de ces cristaux a conduit M. Etard qui les a découverts à leur assigner la formule



$$2(SO^3MgO,\ 2HO),\ CrO^3KO,\ 5HO.$$

Ce sel diffère donc de ceux de la série magnésienne par 1 équivalent de sulfate de magnésie et 1 équivalent d'eau en plus [Etard. *Comptes rendus*, t. LXXX, p. 442].

BICHROMATE DE POTASSE (KO, $2CrO^3$)

Préparation. — Le bichromate de potasse se prépare en ajoutant de l'acide sulfurique ou de l'acide azotique à la solution de chromate neutre. On soumet ensuite le mélange à l'évaporation et il se dépose, par refroidissement, des cristaux volumineux d'un jaune orangé foncé qui ne renferment pas d'eau de cristallisation.

Propriétés. — Les cristaux de bichromate de potasse se présentent sous la forme de prismes et en tables rectangulaires d'une belle couleur orangée. Leur densité est de 1,98. Ils ont une saveur amère et métallique. L'eau à 19 degrés en dissout un dixième de son poids; la solubilité augmente avec la température. Ce sel est complètement insoluble dans l'alcool.

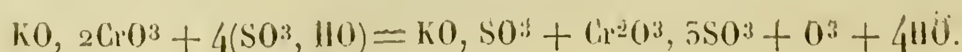
Le bichromate de potasse supporte une chaleur intense sans se décomposer. mais s'il atteint le rouge blanc, il dégage de l'oxygène et laisse un mélange de chromate neutre et de sesquioxyde de chrome.



$$2(KO2CrO^3) = 2(KOCrO^3) + Cr^2O^3 + O^3$$

Quand on le chauffe avec du charbon en poudre, la moitié de l'acide se décompose avec une faible détonation. Un semblable mélange, porté à haute température, laisse un résidu de carbonate de potasse et de sesquioxyde de chrome. Dans les mêmes conditions le soufre donne naissance à un mélange de sulfate de potasse, de sulfure de potassium et de sesquioxyde de chrome.

Chauffé avec l'acide sulfurique, le bichromate de potasse fournit de l'oxygène et du sulfate de sesquioxyde de chrome.



$$KO,\ 2CrO^3 + 4(SO^3,\ HO) = KO,\ SO^3 + Cr^2O^3,\ 3SO^3 + O^3 + 4HO.$$

Si l'on porte à l'ébullition une solution de bichromate de potasse mélangée d'acide

chlorhydrique, on obtient un composé découvert par M. Peligot et ayant pour formule



$$KCl, 2CrO^3, HO$$

que nous décrirons à la suite des chromates de potasse.

En présence d'un excès d'acide chlorhydrique à la température de l'ébullition, les chromates sont entièrement transformés en sesquichlorure de chrome hydraté.



$$2(KO, CrO^3) + 8HCl = 2KCl + Cr^2Cl^3 + 5Cl + 4H^2O^2.$$

La solution de bichromate de potasse absorbe le bioxyde d'azote, et laisse déposer un précipité brun de chromate de sesquioxyde de chrome [Schweitzer].

Les réducteurs agissent énergiquement sur le bichromate de potasse. En présence de l'acide sulfureux, la solution de bichromate fournit du sulfate de sesquioxyde de chrome qui s'unit au sulfate de potasse pour former de l'alun.

EMPLOI DU BICHROMATE DE POTASSE EN TEINTURE

Pendant le cours de l'année 1882, il a été importé en France et presque en totalité d'Angleterre près de 1 400 000 kilogrammes de bichromate de potasse représentant une valeur d'environ 1 800 000 francs. On peut estimer que 80 pour 100 de cette matière ont servi aux usages de la teinture, partie pour la teinture en jaune, partie pour les indienneries pour enlever ou ronger les couleurs, mais surtout pour la teinture en noir de la laine.

Cette application, assez ancienne, a pris depuis quelques années une grande extension qui semble augmenter chaque jour.

La composition des bains varie suivant la nature de la laine et le plus ou moins d'oxyde que l'on veut déposer à sa surface. Pour une laine de force moyenne dite cachemire, on emploie généralement par kilogramme de laine :

Acide sulfurique à 60 degrés	25 gr.
Bichromate de potasse.	18 gr.

Quelques teinturiers ajoutent une petite quantité de sulfate de cuivre.

Le tout est dissout dans une quantité d'eau suffisante. La laine, plongée dans ce bain, est soumise à un bouillon d'environ deux heures. En présence de la laine, l'acide chromique se réduit ; il se forme de l'oxyde de chrome qui fournit, avec l'acide sulfurique libre, du sulfate de sesquioxyde de chrome. Ce sulfate est décomposé à son tour par la laine, il reste un sulfate alcalin tandis que l'oxyde de chrome se porte sur la fibre et la mordance.

La laine est alors rincée et maintenue pendant une heure dans un bain de campêche viré légèrement par un acide et porté à l'ébullition. Ce procédé permet d'obtenir des noirs bleus fixes d'un assez bel aspect. Malheureusement la réduction de l'acide chromique altère sensiblement la laine, et les proportions du bain de mordançage doivent être établies avec soin, pour éviter des accidents de fabrication.

Quelques essais ont été entrepris en 1885 avec du bichromate de soude importé

d'Allemagne, mais soit que ce produit ait été d'une fabrication moins soignée que le chromate anglais, soit qu'il ait été mal employé, les expériences tentées dans diverses teintureries des environs de Paris n'ont pas donné de résultats satisfaisants.

Par contre, il a été essayé récemment dans les mêmes usines, un nouveau produit, formé d'un sel de chrome, vendu sous le nom impropre de chromate vert. Ce composé a fourni d'assez bons résultats. Cette matière contient le chrome dans un état de réduction qui lui permet de se fixer sur la laine sans l'altérer, tout en donnant les mêmes résultats sous le rapport de la coloration. Il est à espérer qu'il sera possible d'appliquer cette matière à la teinture de la soie, ce qui ne pouvait pas être réalisé par l'emploi du bichromate.

Ce mordançage au sesquioxyde de chrome permet d'obtenir non seulement des noirs au campêche, mais des bruns au cachou, des jaunes, des orangés, des bleus et des verts, enfin toutes ces nuances désignées sous le nom de couleurs petit teint.

Préparation industrielle du bichromate de potasse.

Nous empruntons ce qui suit à un important article de M. Aimé Girard paru dans le *Dictionnaire de chimie industrielle*. Nous avons cru devoir donner en entier cette fabrication si clairement exposée par le savant professeur du Conservatoire des arts et métiers.

1° PULVÉRISATION DU MINERAI ET MÉLANGE DES MATIÈRES

« Le fer chromé, ainsi que nous l'avons déjà dit, est d'une extrême compacité ; il faut donc, avant toutes choses, l'amener à un état de ténuité parfaite. Sans cette précaution, en effet, l'oxygène, ne pouvant pénétrer jusqu'au centre des morceaux de minerai, laisserait ceux-ci à leur état primitif, sans les modifier. D'un autre côté, ce minerai est aussi dur que compact et, dès lors, on doit apporter beaucoup de soin à la pulvérisation.

« Cette opération s'exécute d'abord dans des bocards en fonte, puis sous une meule verticale ; lorsque, par ce moyen, le minerai se trouve amené à l'état de poudre grossière, il est introduit sous des meules horizontales qui le réduisent en poudre aussi ténue que possible. Cette poudre passe ensuite dans une trémie munie d'une toile métallique très fine ; on sépare ainsi le minerai fin de celui qui doit subir encore l'action des meules ; celui-ci est rejeté, par la trémie elle-même, dans un récipient d'où on le prend pour le passer de nouveau sous les meules avec du minerai neuf.

« Ainsi réduit en poudre impalpable, le fer chromé est mélangé avec la chaux qui doit faciliter son oxydation, et la potasse qui doit plus tard saturer l'acide chromique au fur et à mesure de sa formation.

« Le mélange de ces matières se fait dans les proportions suivantes :

Carbonate de potasse.	100 kilogr.
Chaux vive.	500 —
Minerai en poudre.	200 —

« Pour mélanger ces substances, on commence par étendre la chaux bien cuite sur le sol d'un hangar couvert, puis on l'éteint soigneusement, en employant pour cela soit des liqueurs faibles de chromate de potasse, soit de l'eau; après cette opération, la chaux doit se trouver en poussière fine. On l'arrose avec la solution de carbonate de potasse que l'on a préparée à l'avance, puis on étend, aussi également que possible, le minerai en poudre à la surface du mélange; celui-ci est remué alors à l'aide de pelles et de râbles, jusqu'à ce qu'il présente un aspect bien homogène; en cet état, il est prêt à être calciné.

2° CALCINATION ET OXYDATION

« Cette opération s'exécute dans un four à reverbère, dont la voûte ne doit pas être très élevée. La sole de ce four est formée de briques réfractaires posées sur champ; un autel sépare la cuvette du foyer, et deux portes en tôle, ménagées à la partie antérieure, servent à l'enfournement et au défournement de la matière. Près du four, sont disposées en cascade des chaudières évaporatoires qu'échauffe la chaleur perdue émanant d'un carneau qui se termine à la cheminée d'appel.

« Le mélange pulvérulent, apporté près des portes du four, est lancé vivement dans l'intérieur et étendu aussi également que possible sur une épaisseur de 3 ou 4 centimètres au moyen de ringards. La flamme du foyer, entretenue par un vif courant d'air, maintenue aussi oxydante que possible, vient lécher la surface du mélange, et porte bientôt sa masse ainsi que les parois du four à la température du rouge blanc. Sous l'influence de cette chaleur élevée, au contact de la chaux, l'oxyde de chrome se transforme en acide chromique, et celui-ci, saturant immédiatement la potasse du carbonate, donne naissance à du chromate de potasse qui, entrant en fusion, communique au mélange un aspect de plus en plus pâteux. Si l'opération est bien conduite, trois heures, quatre au plus, doivent suffire pour la terminer. Il est, du reste, facile de reconnaître que ce point est atteint : à ce moment en effet, la matière prend un aspect franchement pâteux, et si l'on en retire du four un petit échantillon, on voit celui-ci acquérir par le refroidissement une belle couleur vert foncé. Ce résultat une fois obtenu, on détourne au moyen de râbles en fer la matière, dont il ne reste plus qu'à extraire par dissolution le chromate neutre de potasse formé.

3° LESSIVAGE ET CRISTALLISATION

« Lorsque la matiere retirée du four est convenablement refroidie, on la broie d'une façon grossiere, puis on la porte dans des cuves en bois ou en fer, garnies d'un double fond percé d'une multitude de trous; sur ce double fond, on a préalablement eu soin d'étendre une grosse toile destinée à servir de filtre. Ces cuves, dont les dimensions varient nécessairement avec l'importance du travail, sont remplies de matière concassée jusqu'aux trois quarts de leur hauteur, puis on y fait arriver de l'eau qui, en traversant la masse, dissout rapidement le chromate de potasse neutre dont la solubilité est considérable. Un robinet, placé à la partie inférieure des cuves, permet de recueillir la solution ainsi obtenue. Après un contact suffisant, les premières eaux retirées des cuves marquent 30 à 32 degrés; elles sont recueillies pour être soumises à l'évaporation et à la cristallisation,

tandis que l'on introduit dans les cuves de nouvelles quantités d'eau qui fournissent des liquides plus faibles. Ce traitement est répété quatre ou cinq fois, et les dernières eaux, dont la concentration serait trop dispendieuse, sont employées ainsi que nous l'avons vu, pour l'extinction de la chaux introduite dans le mélange.

« La concentration de ces liqueurs, chargées en chromate neutre de potasse, s'opère habituellement dans des chaudières profondes chauffées à feu nu, ou dans des chaudières plates chauffées par la chaleur perdue du four à chromate.

« Le plus souvent la concentration est poussée jusqu'à ce que la solution marque 52 degrés ; lorsque ce point est atteint, cette solution est conduite dans une chaudière intérieurement garnie de plomb, que traverse un serpentin de vapeur ; là, on achève la concentration, et l'on atteint rapidement 56 degrés. A ce moment, on laisse écouler la solution dans des bacs en bois doublés de plomb, où le chromate neutre de potasse se dépose sous la forme de beaux cristaux d'un jaune citron.

4° TRANSFORMATION DU CHROMATE EN BICHROMATE DE POTASSE

« Ce n'est pas, en général, à l'état de chromate neutre de potasse que le produit des opérations précédentes est livré au commerce ; le bichromate de potasse est préféré, et cette préférence est facile à comprendre, puisque ce sel renferme deux fois plus d'acide chromique que le chromate neutre et que sa cristallisation facile rend plus certaine la purification du produit. Le sel neutre ne sert donc, le plus habituellement, que d'intermédiaire pour la fabrication du bichromate.

« Lorsqu'on veut opérer la transformation du sel neutre en sel acide, au lieu d'abandonner à la cristallisation les eaux marquant 56 degrés, dont nous parlions tout à l'heure, on leur ajoute par petites quantités, et avec beaucoup de précautions, 6 pour 100 en poids d'acide sulfurique à 66 degrés. Chaque addition d'acide échauffe les liqueurs et avant d'en faire une nouvelle, il faut avoir soin d'attendre que le mélange de la quantité précédente avec le liquide soit complet. Au fur et à mesure que les quantités d'acide ajouté augmentent, le liquide fonce en couleur ; de jaune, il devient rouge par suite de la saturation de la moitié de la potasse, et de la transformation du chromate neutre en chromate acide. Lorsque l'addition de l'acide est complète, les liqueurs sont conduites dans des bacs communiquant avec la chaudière en plomb où se sont accomplies les opérations précédentes ; ces bacs sont disposés dans une chambre spécialement destinée à la cristallisation. Aussitôt que l'un des cristallisoirs est rempli, on le recouvre immédiatement d'un couvercle, et l'on garnit le tout de grosses toiles, de manière à opérer le refroidissement de la manière la plus lente possible. Quatre ou cinq jours, tout au plus, sont nécessaires pour que les parois se recouvrent de beaux cristaux rouges et limpides de bichromate de potasse. La cristallisation étant terminée, on enlève les eaux mères au moyen d'une bonde de fond, on les détache des parois, on les laisse sécher à l'air, puis on les embarille pour les livrer au commerce. »

Nous devons ajouter que récemment Schwarz a conseillé de chauffer au four à reverbère un mélange de fer chromé, de chaux et de sulfate de potasse. Le lessivage de la masse amène une double décomposition entre le chromate de chaux formé et le sulfate de potasse. On lessive et l'on traite ensuite par l'acide sulfurique [*Dingl. polyt. Journ.*, t. CXVIII, p. 157].

COMBINAISON DE BICHROMATE ET DE SULFATE DE POTASSE

Suivant Reinsch, lorsque l'on mélange une solution concentrée de bichromate de potasse avec moins d'acide sulfurique qu'il n'en faut pour saturer la potasse qui s'y trouve contenue, il se précipite un mélange d'acide chromique et d'une combinaison de formule



$$KOSO^3, KO, 2CrO^3.$$

On enlève l'acide chromique par une petite quantité d'eau froide et le sel est purifié par cristallisation. On obtient ainsi des cristaux aciculaires, réunis en étoiles d'une couleur rouge, plus claire que celle du bichromate de potasse, et très solubles dans l'eau.

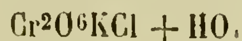
TRICHROMATE DE POTASSE

Mistcherlich a obtenu ce sel en traitant le bichromate de potasse par un excès d'acide azotique. Il se dépose en cristaux anhydres d'un rouge foncé.

Ces cristaux ont la forme de prismes obliques rectangulaires brillants ; ils deviennent noirs lorsqu'ils sont exposés à l'air ; ils décrépitent légèrement par la chaleur et fondent à une température de 150 degrés. Ce sel est hygroscopique, soluble dans l'eau et l'alcool.

COMBINAISONS DU BICHROMATE DE POTASSE AVEC LES CHLORURES, IODURES ET FLUORURES ALCALINS

Nous avons vu plus haut qu'en ajoutant de l'acide chlorhydrique à une solution de bichromate de potasse, M. Peligot avait obtenu un composé dont la formule brute en équivalents est :



$$Cr^2O^6KCl + HO.$$

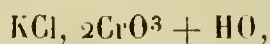
Nous pouvons, dans la théorie des équivalents, considérer cette substance comme étant formée d'acide chlorochromique uni à du chromate de potasse. Sa formule devient alors :



$$KO, CrO^3, CrO^2Cl + HO.$$

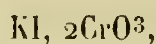
En présence de l'acide sulfurique, ce composé nous fournira un mélange d'acide chromique, de chromate et de sulfate de potasse, et l'oxychlorure CrO^2Cl deviendra libre.

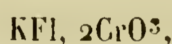
Nous pouvons aussi envisager le sel obtenu par M. Peligot comme un bichromate de chlorure de potassium,



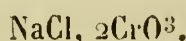
et dans ce cas, nous dirons qu'en présence de l'acide sulfurique, il se forme de l'acide chlorhydrique qui, réagissant sur l'acide chromique, fournit le composé CrO^2Cl. Nous avons en effet démontré à propos de cet oxychlorure que l'acide chromique sec, en présence de l'acide chlorhydrique, donne à la température ordinaire de l'acide chlorochromique.

Nous pensons que dans la théorie des équivalents cette seconde interprétation est la plus simple. Si nous remplaçons le chlore par de l'iode, par du fluor, nous obtiendrons les composés

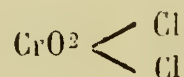




que nous décrirons successivement. Nous pouvons substituer un autre métal alcalin au potassium et préparer le bichromate de chlorure de sodium.



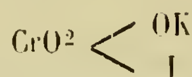
Si nous employons la théorie atomique, l'acide chlorochromique prend le nom de dichlorhydrine chromique ; sa formule devient :



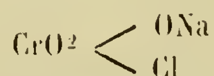
et le bichromate de chlorure de potassium que nous étudions devient le sel de la monochlorhydrine chromique. Nous le représentons par le symbole :



Le composé iodé correspondant sera :



et le chlorochromate de sodium aura pour formule

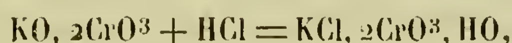


BICHROMATE DE CHLORURE DE POTASSIUM ($KCl, 2CrO^3, HO$)

Préparation. — On ajoute à une solution saturée de bichromate de potasse à la température de 80 degrés une quantité d'acide chlorhydrique suffisante pour que

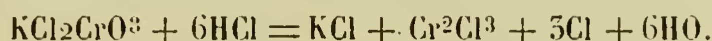
le liquide prenne une teinte foncée. Le tout est chauffé jusqu'à ce qu'il se produise un léger dégagement de chlore. On arrête aussitôt le feu et l'on abandonne au repos. Après complet refroidissement, l'intérieur du vase est tapissé de beaux cristaux que l'on essore entre des doubles de papier à filtrer et qu'on met à sécher sous une cloche renfermant de la potasse.

On doit éviter avec soin de porter la solution de bichromate de potasse et d'acide chlorhydrique à l'ébullition parce que le sel composé qui se forme tout d'abord,



$$KO, 2CrO^3 + HCl = KCl, 2CrO^3, HO,$$

ne tarderait pas à se détruire en fournissant du sesquichlorure de chrome, du chlorure de potassium et du chlore.



$$KCl2CrO^3 + 6HCl = KCl + Cr^2Cl^3 + 3Cl + 6HO.$$

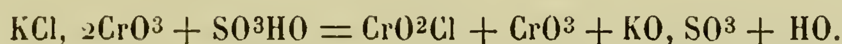
On peut encore préparer le bichromate de chlorure de potassium par l'action directe de l'acide chromique sur le chlorure de potassium.

Propriétés. — Le bichromate de chlorure de potassium, dont on doit la découverte à M. Peligot, est un beau sel rouge cristallisant dans le système du prisme droit à base rectangle. Il fournit des cristaux volumineux, d'une grande régularité et inaltérables à l'air.

En présence de l'eau, il se décompose en acide chlorhydrique et bichromate de potasse.

Ce composé est soluble dans l'acide chlorhydrique étendu.

En présence de l'acide sulfurique, il se dédouble en acide chromique et oxychlorure de chrome.



$$KCl, 2CrO^3 + SO^3HO = CrO^2Cl + CrO^3 + KO, SO^3 + HO.$$

Cette réaction permet d'obtenir facilement l'acide chlorochromique pur, si l'on a soin d'employer de l'acide sulfurique de Nordhausen, et d'opérer la décomposition dans une atmosphère d'acide carbonique sec.

BICHROMATE D'IODURE DE POTASSIUM ($KI, 2CrO^3$)

On chauffe à 90 degrés une solution d'acide iodhydrique concentrée renfermant une petite quantité de bichromate de potasse en poudre. Aussitôt que des vapeurs d'iode se dégagent, on décante, on laisse refroidir, et il se dépose des cristaux d'un rouge grenat de bichromate d'iodure de potassium.

Ce sel est détruit par l'eau bouillante, l'acide sulfurique et même l'acide iodhydrique en excès [P. Guyot. *Comptes rendus*, t. LXXIII, p. 46].

BICHROMATE DE FLUORURE DE POTASSIUM ($KFl, 2CrO^3$)

Pour obtenir ce composé, on chauffe dans un vase de platine un mélange d'acide fluorhydrique et de bichromate de potasse.

Le bichromate de fluorure de potassium cristallise par le refroidissement en petits octaèdres orthorhombiques, translucides, d'un rouge de rubis.

Ce sel fond à une température élevée en un liquide rouge foncé. Il attaque le verre et est décomposé par l'eau [Streng. *Ann. der Chem. und Pharm.*, t. CXXXIX, p. 225, et *Bulletin de la Soc. chim.*, 1864, t. I, p. 348].

Varenne a démontré que ce composé, traité par l'acide sulfurique, ne donne pas d'acide fluochromique [*Comptes rendus*, t. LXXXIX ; p. 358].

CHROMATE DE SOUDE (NaO, CrO^3)

Le chromate de soude se prépare comme le sel de potasse correspondant. Obtenu à 0 degré, ses cristaux, d'un jaune clair, isomorphes avec le sulfate de soude, renferment 10 équivalents d'eau.

Ce sel est déliquescent et fond par la chaleur de la main. La masse, fondue à 30 degrés, dépose, par évaporation, le sel anhydre sous forme d'une matière jaune, irrégulièrement cristallisée.

BICHROMATE DE SOUDE ($NaO, 2CrO^3$)

Le bichromate de soude est un sel rouge très soluble, cristallisant en prismes hexagonaux, ne renfermant pas d'eau de cristallisation. Ses propriétés et ses réactions sont semblables à celles du bichromate de potasse.

BICHROMATE DE CHLORURE DE SODIUM ($NaCl, 2CrO^3, 2HO$)

On peut obtenir ce composé en portant à l'ébullition, puis en laissant refroidir, une solution de bichromate de soude saturée d'acide chlorhydrique.

Prismes rouges orangés, fondant déjà à la température de la main dans leur eau de cristallisation et se décomposant partiellement à 100 degrés.

Prœtorius a préparé ce sel en ajoutant une quantité déterminée d'acide chlorochromique à une solution saturée de chromate de soude. En appliquant du reste la même méthode de préparation, Prœtorius a pu obtenir des combinaisons analogues avec le baryum, le strontium, le calcium, le cobalt, le nickel et le zinc [Prœtorius. *Liebig's Ann. der Chem.*, t. CCI, p. 1].

CHROMATE D'AMMONIAQUE (AzH^4O, CrO^3)

Le chromate neutre d'ammoniaque se prépare en saturant d'ammoniaque une solution d'acide chromique.

Il cristallise en aiguilles jaune citron, à réaction alcaline, très solubles dans l'eau. Soumise à l'ébullition, la solution se décompose en fournissant un précipité d'oxyde brun de chrome. Les cristaux calcinés se transforment en sesquioxyde de chrome avec dégagement de chaleur et de lumière.

BICHROMATE D'AMMONIAQUE ($AzH^4O, 2CrO^3$)

Pour obtenir ce sel, on divise en deux parties égales une solution d'acide chromique; on sature la première moitié d'ammoniaque, et l'on mélange ensuite le tout. Le liquide, mis à évaporer dans le vide sec, fournit des cristaux d'un rouge grenat inaltérables à l'air.

Légèrement chauffés, ces cristaux se décomposent avec une vive incandescence et fournissent un sesquioxyde de chrome très volumineux.

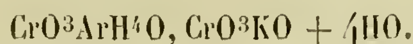
BICHROMATE DE CHLORURE D'AMMONIUM ($AzH^4Cl, 2CrO^3$)

Ce sel s'obtient comme les composés correspondants de potassium et de sodium.

CHROMATE DOUBLE DE POTASSE ET D'AMMONIAQUE

M. Etard a obtenu ce composé en mélangeant des solutions chaudes de chromate neutre de potasse et de chlorhydrate d'ammoniaque. Il se forme par refroidissement, quand la liqueur n'a pas encore perdu d'ammoniaque, une abondante cristallisation de longues aiguilles orthorhombiques, jaunes et brillantes. A la température de 100 degrés, ce sel perd de l'eau et de l'ammoniaque; à 250 degrés, il devient brun et retient encore des traces d'ammoniaque; enfin, au rouge, il laisse du chromate neutre et du sesquioxyde de chrome.

Le sel double, obtenu par M. Etard, a pour formule



$$CrO^3AzH^4O, CrO^3KO + 4HO.$$

Ce composé se produit chaque fois que l'on fait réagir l'une sur l'autre des solutions de chromate neutre de potasse et de sulfate ou de chlorhydrate d'ammoniaque. Mais il ne faut pas oublier que c'est un corps instable, se détruisant à l'ébullition, et qu'à la température de 100 degrés, le mélange des solutions dont nous venons de parler dégage d'abondantes vapeurs ammoniacales, tandis que la liqueur

devient de plus en plus acide. Finalement, l'ammoniaque étant complètement chassée, il reste du bichromate de potasse et, selon le cas, du sulfate ou du chlorure de potassium [Etard. *Recherches sur les chromates. Comptes rendus*, t. LXXXV, p. 442].

CHROMATE DE RUBIDIUM (RbO, CrO^3)

Le chromate neutre de rubidium s'obtient aisément, soit en ajoutant du carbonate de rubidium à une dissolution de bichromate, soit en fondant du nitrate ou du carbonate avec l'oxyde de chrome et reprenant par l'eau.

Ce sel a une réaction alcaline; sa dissolution est d'un beau jaune, il se comporte en général comme le chromate neutre de potasse avec lequel il est isomorphe.

Le chromate et le bichromate de rubidium ont été étudiés par M. Grandeau qui a décrit ces composés dans un important mémoire ayant pour titre : *Sur la présence du rubidium et du cœsium dans les eaux naturelles, les minéraux et les végétaux* [*Ann. de ch. et de ph.* (3), t. LXVII, p. 227].

BICHROMATE DE RUBIDIUM ($RbO, 2CrO^3$)

Le bichromate de rubidium s'obtient facilement, soit en sursaturant à chaud par l'acide chromique une dissolution de carbonate d'oxyde de rubidium, soit en fondant le carbonate ou le nitrate de ce métal avec de l'oxyde de chrome, reprenant par l'eau et concentrant la dissolution.

Il forme des cristaux assez volumineux, durs, rappelant tout à fait par l'aspect le bichromate de potasse [L. Grandeau].

CHROMATE DE LITHINE (LiO, CrO^3)

Ce composé, très soluble dans l'eau, cristallise en prismes obliques de couleur jaune. On l'obtient par l'action de l'acide chromique sur le carbonate de lithine.

CHROMATE DE BARYTE (BaO, CrO^3)

Ce sel se prépare par double décomposition en mélangeant des solutions de chromate alcalin et d'un sel de baryte.

Il forme une poudre d'un jaune pâle, insoluble dans l'eau et soluble dans l'acide nitrique et dans l'acide chromique.

Le chromate neutre de baryte a été obtenu cristallisé par M. Bourgeois [*Comptes rendus*, t. LXXXVIII, p. 382] de la façon suivante. On fait un mélange de 2 équivalents de chlorure de baryum, de 1 équivalent de chromate de potasse et de 1 équivalent de chromate de soude (le poids total se montant environ à 500 grammes); on maintient le tout en fusion au rouge vif pendant une demi-heure, et après un

refroidissement lent, on trouve dans la masse des cristaux d'un vert pistache groupés parallèlement et présentant un vif éclat. Il suffit d'épuiser le tout par l'eau bouillante, qui dissout les chlorures, pour avoir les cristaux débarrassés de leur gangue.

Ces cristaux pulvérisés prennent une teinte jaune verdâtre très pâle, semblable à celle du chromate de baryte précipité et calciné légèrement.

Le chromate de baryte cristallisé a une densité de 4,60 ; il se dissout facilement dans les acides chlorhydrique ou nitrique étendus, en fournissant une solution orangée. En présence de la potasse diluée, il se décompose lentement en chromate alcalin et baryte.

M. Bourgeois a démontré que ces cristaux appartiennent au système du prisme droit à base rhombe, et que le chromate et le sulfate de baryte sont isomorphes.

BICHROMATE DE BARYTE ($BaO, 2CrO^3, 2HO$)

Le bichromate de baryte, renfermant 2 équivalents d'eau, s'obtient à l'état cristallisé en laissant refroidir une solution bouillante d'acide chromique saturée de chromate neutre [Zettnow. *Pogg. Ann.*, t. CXLV, p. 167].

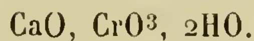
CHROMATE DE STRONTIANE (StO, CrO^3)

Précipité jaune pâle, soluble dans un excès d'acide chromique, qui se prépare comme le chromate de baryte.

CHROMATE DE CHAUX (CaO, CrO^3)

Poudre d'un jaune clair qui se précipite peu à peu lorsqu'on mélange des solutions d'un sel de chaux et de chromate de soude. Elle est soluble dans 54 parties d'eau.

D'après des recherches inédites de M. Terreil, quand on sature une solution d'acide chromique par un excès de chaux, on obtient après filtration un liquide jaune qui reste parfaitement limpide à la température ordinaire et qui, par évaporation dans le vide, fournit de beaux cristaux prismatiques ayant pour formule



$$CaO, CrO^3, 2HO.$$

BICHROMATE DE CHAUX ($CaO, 2CrO^3$)

On l'obtient en dissolvant le sel précédent dans l'acide chromique, ou en saturant incomplètement une solution d'acide chromique par du carbonate de chaux. Il cristallise par évaporation en paillettes soyeuses d'un jaune brun, assez solubles dans l'eau, et même déliquescentes.

Lorsque la solution de ce bichromate est traitée par l'acide oxalique, une partie de la chaux n'est pas précipitée et reste à l'état de combinaison soluble.

CHROMATE DE MAGNÉSIE ($MgO, CrO^3, 7HO$)

Prismes hexagones, parfaitement transparents, d'un jaune topaze tirant sur l'orangé lorsque les cristaux sont volumineux, d'une densité de 1,66, isomorphes avec le sulfate de magnésie et renfermant comme lui 7 équivalents d'eau. Des séché dans le vide, il perd 2 équivalents d'eau et devient pulvérulent.

CHROMATE DOUBLE DE POTASSE ET DE MAGNÉSIE ($KO, CrO^3, MgO, CrO^3, 2HO$)

On obtient ce composé, d'après Anthon, en saturant le bichromate de magnésie et évaporant le liquide jusqu'à cristallisation.

Le sel se dépose en tables quadrangulaires jaunes à arètes tronquées. Il renferme 2 équivalents d'eau que l'on peut enlever par une élévation de température. Il reste alors une matière de couleur orangée qui fond si l'on chauffe davantage, fournit un liquide rouge et reprend par refroidissement une coloration jaune.

CHROMATE DOUBLE D'AMMONIAQUE ET DE MAGNÉSIE ($AzH^4O, CrO^3, MgO, CrO^3, 6HO$

Cristaux jaunes, isomorphes avec le sulfate double correspondant, que l'on obtient en mélangeant les deux sels et évaporant jusqu'à cristallisation.

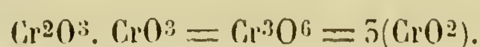
CHROMATE D'ALUMINIUM

On a indiqué comme moyen de préparation de ce composé de faire réagir de l'acide chromique en solution sur l'alumine en gelée.

Le chromate d'aluminium n'a jamais été obtenu à l'état cristallisé.

CHROMATES DE CHROME

L'acide chromique peut s'unir au sesquioxyde de chrome et fournir des chromates dont la composition centésimale est la même que celle du bioxyde de chrome de formule CrO^2.



$$Cr^2O^3, CrO^3 = Cr^3O^6 = 3(CrO^2).$$

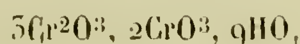
Le bioxyde de chrome, insoluble dans l'eau et dans les acides étendus, ne doit cependant pas être confondu avec les chromates de chrome. Nous avons indiqué précédemment la préparation de ce bioxyde, dont les propriétés sont identiques à celles du bioxyde de manganèse.

Le chromate de sesquioxyde de chrome peut se préparer :

1° Par l'action d'une solution d'acide chromique sur le sesquioxyde de chrome hydraté [Em. Kopp];

2° En traitant une solution aqueuse de bichromate de potasse par l'acide azotique. Schweitzer indique ce procédé comme fournissant le chromate de chrome le plus pur;

3° En précipitant l'alun de chrome par le chromate neutre de potasse. Rammelsberg a obtenu dans ces conditions un composé auquel il assigne la formule suivante ;



$$3Cr^2O^3, 2CrO^3, 9HO.$$

Ce chromate, très soluble dans les acides, est décomposé par la potasse en oxyde de chrome et acide chromique [*Ann. der Chem. und Pharm.*, t. LXVIII, p. 274];

4° Par l'oxydation d'une solution de sesquichlorure de chrome par l'hypochlorite de chaux [H. Schiff. *Ann. der Chem. und Pharm.*, t. CXX, p. 207] ;

5° En évaporant un mélange d'acide oxalique, de bichromate de potasse et d'acide azotique;

6° En mélangeant des solutions de bichromate de potasse et d'hyposulfite de soude.

Si cette réaction se fait à chaud, on obtient un composé ayant pour formule



$$2Cr^2O^3, CrO^3, 9HO.$$

On arriverait au même produit en épuisant par l'eau le chromate de chrome obtenu à froid [Popp. *Ann. der Chem. und Pharm.*, t. CLVI p. 90].

Ces différents chromates se présentent à l'état de poudres amorphes, d'un jaune brun plus ou moins foncé, hygroscopiques, décomposables par l'eau et les acides étendus.

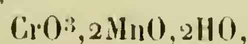
Si l'on calcine ces composés, il se dégage d'abord de la vapeur d'eau, puis de l'oxygène, et il reste un sesquioxyde de chrome vert. Cette réaction se produit avec une vive incandescence.

CHROMATES DE MANGANÈSE

Le chromate de protoxyde de manganèse MnO, CrO^3 peut s'obtenir en traitant le carbonate ou l'hydrate de protoxyde de manganèse par l'acide chromique.

Ce composé est très soluble dans l'eau, mais une évaporation prolongée le détruit en donnant un précipité de sesquioxyde de manganèse.

Warrington a obtenu un chromate basique de manganèse de formule



$$CrO^3, 2MnO, 2HO,$$

en mélangeant des solutions de chromate de potasse neutre et de sulfate de manganèse.

Le mélange reste limpide ; mais peu à peu il se dépose à la surface, ainsi que sur les parois du verre, une croûte cristalline brune dont la cristallisation est assez

régulière si l'on a eu soin d'employer des solutions étendues. Cette substance, examinée au microscope, présente des aiguilles groupées en étoiles qui sont d'un rouge brun, vues par transparence.

CHROMATES DE FER

Le chromate de protoxyde de fer ne peut pas être préparé. Aussitôt que l'oxyde ferreux se trouve en présence de l'acide chromique il passe à l'état de peroxyde.

D'après Maus, l'acide chromique ne peut pas être saturé de sesquioxyde de fer par digestion avec l'hydrate. Il se forme dans ce cas un composé qui, desséché, se présente en une masse brune nullement cristalline, complètement soluble dans l'eau et ayant pour formule

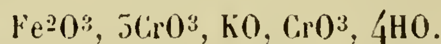


$$Fe^2O^3, 4CrO^3.$$

Hensgen a obtenu un chromate double cristallisé de fer et de potasse.

On prépare ce sel en ajoutant du sesquichlorure de fer au chromate neutre de potasse, puis redissolvant le précipité dans l'acide chlorhydrique étendu. On obtient ainsi une solution rouge qui, plusieurs jours après, fournit des croûtes cristallines rouges qu'on lave rapidement à la trompe avec une petite quantité d'eau, puis successivement avec de l'alcool et de l'éther. On ne doit pas oublier dans cette préparation que le sel double, ainsi obtenu, se décompose lentement en présence de l'eau.

D'après son analyse, ce chromate double aurait pour formule



$$Fe^2O^3, 3CrO^3, KO, CrO^3, 4HO.$$

[C. Hensgen. *Deutsche chem. Gesell.*, 1879, p. 1300 et 1656].

CHROMATES DE COBALT

Le chromate neutre n'a pas encore été préparé.

Le bichromate serait un sel incristallisable. Si l'on porte à l'ébullition un mélange de sulfate de cobalt et de chromate neutre de potasse, on obtient un précipité gris, qui, d'après Malaguti et Sarzeau a pour formule



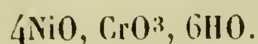
$$CrO^3, 3CoO, 4HO.$$

Cette susbtance s'oxyde par le lavage à l'air ; et en présence de l'ammoniaque, elle fournit des chromates ammoniaco-cobaltiques.

CHROMATE DE NICKEL

Le chromate de nickel NiO, CrO^3 est un sel rouge, déliquescent, qui offre en se desséchant des traces de cristallisation.

Malaguti et Sarzeau, en traitant une solution bouillante de chromate de potasse neutre par du sulfate de nickel, ont obtenu une poudre amorphe ayant pour formule



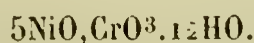
$$4NiO, CrO^3, 6HO.$$

Schmidt en précipitant 2 équivalents de sulfate de nickel par 1 de chromate de potasse, a recueilli une poudre qui renfermait :



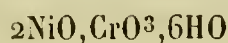
$$5NiO, CrO^3, 6HO.$$

En renversant les proportions, il a obtenu le composé



$$5NiO, CrO^3. 12HO.$$

Enfin en faisant réagir 4 équivalents de chromate sur la même quantité de sel de nickel, il se forme la combinaison



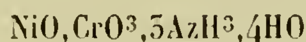
$$2NiO, CrO^3, 6HO$$

[A. Schmidt. *Ann. der Chem. und Pharm.*, t. CLXVI, p. 19].

CHROMATE DE NICKEL AMMONIACAL

Si l'on traite le sel de Malaguti et Sarzeau par de l'ammoniaque caustique, on obtient assez rapidement une poudre cristalline, dense, d'un jaune verdâtre, qui présente sous le microscope l'aspect d'un amas de prismes rectangulaires et qui se décompose en présence de l'eau.

Ces cristaux ont pour formule



$$NiO, CrO^3, 3AzH^3, 4HO$$

Schmidt a obtenu ce composé anhydre sous forme de cristaux volumineux, en versant une couche d'alcool sur la solution ammoniacale de chromate de nickel.

CHROMATE DE ZINC

Le chromate neutre ZnO, CrO^3 est un sel brun, incristallisable, dont la solution se dédouble par l'évaporation en un sel basique insoluble, et un sel acide très soluble et incristallisable [Freese. *Pogg. Ann.*, t. CXL, p. 242]. Le chromate de zinc décrit par Knop ne serait, d'après cet auteur, que du sulfate de zinc coloré par une petite quantité de chromate.

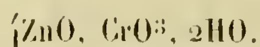
Philippona et Pruessen ont obtenu le composé



$$2ZnO, CrO^3, 2HO,$$

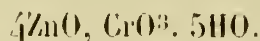
par l'action du chromate neutre de potasse sur une solution de sulfate de zinc [*Ann. der Chem. und Pharm.*, t. CXLIX, p. 92].

En maintenant à l'ébullition un mélange de chromate neutre de potasse et de sulfate de zinc, Freese a obtenu une matière gélatineuse à laquelle il assigne la formule



$$4ZnO, CrO^3, 2HO.$$

Antérieurement Malaguti et Sarzeau avaient préparé le composé



$$4ZnO, CrO^3. 5HO.$$

en versant peu à peu du carbonate de zinc dans une dissolution d'acide chromique. Ce sel, examiné au microscope, laisse voir des cristaux extrêmement petits, jaunes, transparents, dont la forme n'est pas facilement déterminable, et paraît appartenir au système rhomboédrique [*Action de l'ammoniaque liquide sur plusieurs chromates du groupe magnésien. Ann. de ch. et de ph.* (3), t. IX, p. 431].

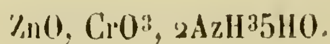
CHROMATE DE ZINC AMMONIACAL

Malaguti et Sarzeau ont obtenu cette combinaison de la façon suivante : on délaye le chromate basique dans de l'eau que l'on sature ensuite d'ammoniaque. Après plusieurs heures d'action, l'ammoniaque n'étant plus absorbée, on arrête le courant, on bouche le flacon contenant le mélange, et on le laisse en repos pendant douze heures. On fait ensuite passer un nouveau courant de gaz ammoniac qui est absorbé avec autant d'avidité que si ce liquide était de l'eau. Il faut alterner l'action de l'ammoniaque et le repos jusqu'à ce que tout le chromate basique ait disparu. Ce résultat étant atteint, on ajoute de l'alcool jusqu'à ce qu'il se forme un précipité. On fait passer de nouveau des courants d'ammoniaque par intervalles et l'on finit par obtenir une bouillie cristalline, formée exclusivement de petits cubes jaunes, dont la masse, examinée au microscope, a été trouvée de la plus parfaite homogénéité.

Pour débarrasser ce sel de ses eaux mères, on le lave à l'alcool, puis à l'éther.

Ces cristaux cubiques sont solubles dans l'ammoniaque liquide; ils se décomposent au contact de l'eau en donnant naissance à un dépôt floconneux; exposés à l'air, ils s'effleurissent, perdent la plus grande partie de leur ammoniaque et laissent un résidu de chromate basique de zinc.

Malaguti et Sarzeau leur attribuent la formule



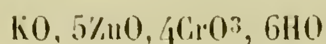
$$ZnO, CrO^3, 2AzH^3 5HO.$$

CHROMATE DE ZINC ET DE POTASSE

D'après les expériences de Wœhler, le chromate de potasse n'est pas décomposé complètement par le sulfate de zinc. Lorsqu'on mélange les deux solutions, il se forme un précipité jaune floconneux, et la liqueur reste jaune même lorsque le sel de zinc a été ajouté en excès. Vingt-quatre heures après, le précipité se trouve converti en une poudre cristalline d'un beau jaune orangé clair. Ce corps est une

combinaison de chromate de zinc et de chromate de potasse, décomposable par l'eau et fournissant au rouge un dégagement d'oxygène et de vapeur d'eau.

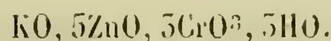
Philippona et Pruessen ont assigné à ce composé la formule



$$KO, 5ZnO, 4CrO^3, 6HO$$

[*Ann. der Chem. und Pharm.*, t. CXLIX, p. 92].

D'après Freese, on devrait le représenter par



$$KO, 5ZnO, 3CrO^3, 5HO.$$

CHROMATE DE CADMIUM

Le chromate de cadmium neutre est incristallisable. On le prépare à l'état de solution brune en traitant l'oxyde de cadmium hydraté en quantité déterminée par l'acide chromique pur.

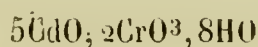
La solution se détruit à l'ébullition en fournissant un composé acide qui reste en solution et un chromate basique qui se précipite.

Malaguti et Sarzeau ont préparé un chromate basique en décomposant un sel neutre de cadmium par le chromate neutre de potasse, et maintenant le liquide un certain temps à l'ébullition.

Il se forme une poudre lourde, d'un jaune orange très riche. Examinée au microscope, on la trouve formée de cristaux transparents extrêmement petits, qui semblent des tables hexagonales.

Ils sont peu solubles dans l'eau et lui communiquent une belle couleur d'or, quoique la quantité dissoute soit presque inappréciable.

L'analyse de ce sel a conduit les auteurs à adopter la formule



$$5CdO, 2CrO^3, 8HO$$

[Malaguti et Sarzeau. *Loc. cit.*, p. 447].

En précipitant le sulfate de cadmium dans une solution de chromate neutre de potasse en excès, puis lavant à l'eau bouillante, Freese a obtenu le composé



$$2CdO, CrO^3, HO.$$

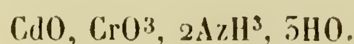
Si le sulfate de cadmium est en excès, une partie de l'acide chromique est remplacée par l'acide sulfurique [Freese. *Pogg. Ann.*, t. CXL, p. 242, et *Deutsche chem. Gesell.* 1869, p. 476].

CHROMATE DE CADMIUM AMMONIACAL

En traitant leur chromate basique par l'ammoniaque, ainsi que nous l'avons indiqué plus haut, pour le chromate de zinc, Malaguti et Sarzeau ont obtenu des cristaux transparents d'une belle couleur jaune.

Ces cristaux, examinés au microscope, se présentent sous la forme de pyramides hexagonales. Ils se décomposent dans l'eau et dans l'air. Exposés à une température élevée dans un tube fermé, ils dégagent de l'eau et de l'ammoniaque sans se déliter et sans décrépiter.

Leur composition est exprimée par la formule



$$CdO, CrO^3, 2AzH^3, 5HO.$$

CHROMATES D'INDIUM

Ces composés ont été étudiés par R. Meyer [*Zeitsch. für Chem.*, t. IV, p. 429].

Le chromate neutre est un précipité amorphe et le sel acide est très soluble et incristallisable.

CHROMATES D'URANIUM

Si l'on mélange des solutions de protochlorure d'uranium et de chromate de potasse on obtient un précipité jaune brun qui renferme plusieurs chromates d'uranium et qui est soluble dans un excès de chromate alcalin. Ce dépôt lavé, puis traité par la potasse, fournit du chromate de potasse et laisse un résidu rouge insoluble.

Le chromate au maximum s'obtient en traitant le carbonate correspondant par l'acide chromique. La dissolution est jaune et donne par évaporation des cristaux d'une belle couleur rouge.

CHROMATES D'ÉTAIN

Le chromate de protoxyde d'étain se produit sous forme d'un précipité volumineux d'un jaune brunâtre, lorsqu'on traite une solution de chromate de potasse neutre par le protochlorure d'étain. Si l'on verse, au contraire, le chromate de potasse dans la solution de protochlorure, l'acide chromique est réduit et l'on obtient aussitôt un précipité vert.

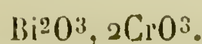
Par la calcination, le chromate d'étain se décompose et il se forme alors une certaine quantité de stannate de chrome qui, au grand feu, colore la porcelaine d'une belle teinte rouge. Pour la préparation de cette substance, nous renvoyons à l'important article de M. Ditte sur l'étain.

Le chromate de bioxyde d'étain est une poudre insoluble, d'une belle couleur jaune citron.

CHROMATES DE BISMUTH

P. Muir a indiqué un certain nombre de combinaisons formées par l'acide chromique et l'oxyde de bismuth [*Journ. chem. Soc.*, 1877, t. I, p. 24 et 645]; nous donnons ici les plus importantes :

En précipitant à froid l'azotate de bismuth légèrement acide par le bichromate de potasse, on obtient une poudre jaune, ayant pour formule



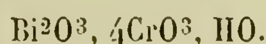
$$Bi^2O^3, 2CrO^3.$$

Si l'on répète la même expérience en portant les solutions à l'ébullition, il se produit un précipité rouge cinabre ne renfermant que 1 équivalent d'acide chromique



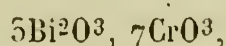
$$Bi^2O^3, CrO^3.$$

Si l'on traite ce dernier composé par l'acide azotique concentré et bouillant, on obtient des cristaux d'un rouge rubis ayant pour formule



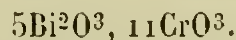
$$Bi^2O^3, 4CrO^3, HO.$$

Lorsque l'on emploie de l'acide azotique étendu, on peut obtenir une poudre cristalline orangée, insoluble dans l'eau, renfermant



$$5Bi^2O^3, 7CrO^3,$$

et enfin une poudre dense d'une couleur rouge brique de formule



$$5Bi^2O^3, 11CrO^3.$$

CHROMATE NEUTRE DE PLOMB (PbO, CrO^3)

Le chromate de plomb se rencontre dans la nature à l'état cristallisé et porte alors le nom de plomb rouge. C'est en faisant l'analyse de cette substance minérale assez rare que Vauquelin fut conduit à isoler le chrome.

Préparation. — On peut obtenir ce composé en précipitant le nitrate de plomb par le chromate de potasse.



$$KOCrO^3 + PbO, AzO^5 = PbO, CrO^3 + KOAzO^5.$$

On recueille ainsi, par double décomposition, une poudre d'une belle couleur jaune foncé dont la nuance varie suivant les conditions dans lesquelles la précipitation s'est produite. Nous verrons en effet plus loin qu'il existe des chromates basiques de plomb dont la teinte est rouge. Le précipité est lavé par décantation pour séparer complètement l'azotate de potasse, et enfin séché à la température de 100 degrés.

Propriétés. — Il s'est formé dans ces conditions une poudre jaune, insoluble dans l'eau, peu soluble dans les acides et entièrement soluble dans la potasse. Un mélange d'acide chlorhydrique et d'alcool décompose à chaud le chromate de plomb en fournissant une solution de sesquichlorure de chrome et un dépôt de chlorure de plomb.

Le chromate de plomb, traité par l'acide chlorhydrique gazeux à la température ordinaire, fournit de l'acide chlorochromique et du chlorure de plomb.

En présence de l'acide sulfurique le chromate de plomb donne du sulfate de plomb et de l'acide chromique.



$$PbO, CrO^3 + SO^3HO = PbO, SO^3 + CrO^3 + HO.$$

Si l'on chauffe le chromate de plomb, il se dégage de l'oxygène et il reste un chromate basique de sesquioxyde de plomb.

Emploi industriel du chromate de plomb.

La belle couleur du chromate de plomb et sa puissance de coloration ont fait employer ce sel en peinture sous le nom de jaune de chrome. Cette matière, broyée à l'huile, couvre parfaitement. Le plus souvent les jaunes de chrome sont mélangés de sulfate de chaux, de carbonate de chaux et surtout de sulfate de baryte. On consomme maintenant de grandes quantités de sulfate de baryte qui a été teint par du chromate de plomb. On imbibe la poudre de sulfate de baryte d'une solution d'azotate de plomb ; on la fait sécher puis on l'abandonne pendant plusieurs mois dans une solution étendue de chromate de potasse. La réaction, en se faisant lentement, pénètre les plus petites particules de sulfate et fournit une matière colorante jaune de bonne qualité, et renfermant très peu de chromate de plomb.

On a aussi employé le chromate de plomb dans l'impression des étoffes. Le tissu est impregné d'abord d'un sel de plomb puis traité par une solution d'un chromate alcalin. La couleur supporte assez bien l'action des acides, mais elle présente le grand inconvénient d'être décomposée par les alcalis et par le savon. Elle résiste cependant mieux à l'action de ce dernier si, avant de passer l'étoffe dans la solution de chromate, on fixe le sel de plomb en trempant l'étoffe dans une solution d'hypochlorite de chaux, rendue alcaline par un lait de chaux.

CHROMATE BASIQUE DE PLOMB ($2PbO, CrO^3$)

On obtient un chromate basique de plomb d'une belle couleur rouge cinabre, en faisant bouillir le chromate de plomb récemment précipité avec un excès de chromate de potasse qui enlève au sel de plomb la moitié de son acide pour fournir du bichromate de potasse. On arrive au même résultat en traitant le chromate de plomb par une solution alcaline étendue.

On peut aussi le préparer soit en faisant digérer 5 parties de chromate de plomb avec 2 parties d'oxyde de plomb trituré et soumis à la lévigation, soit en versant du nitrate de plomb dans une solution alcaline de chromate de potasse.

Le chromate rouge de plomb peut se préparer suivant Anthon en faisant bouillir pendant une heure et demie 2 équivalents de chromate de plomb avec 1 équivalent d'hydrate de chaux. La moitié de l'acide s'unit à la chaux pour former un sel soluble.

Rosenfield obtient le rouge de chrome en ajoutant de l'eau à un mélange intime et chaud d'oxyde de plomb et de chromate neutre de potasse [*Journ. prakt. Chem.* (2), t. XV, p. 239].

M. Prinvault emploie une solution étendue de chromate de potasse qu'il fait réagir à chaud sur le carbonate de plomb. En maintenant le mélange à l'ébullition, on obtient un précipité violet qui constitue un chromate de plomb plus basique que le

précédent. Ce précipité, traité par un acide étendu, fournit du chromate rouge de plomb [Prinvault. *Bull. de la Soc. de Rouen*, 1875, p. 318].

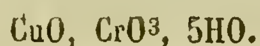
On peut obtenir le chromate rouge de plomb cristallisé par la voie sèche en employant la méthode de Liebig et Wœhler. On maintient du nitrate de potasse ou de soude en fusion à la température du rouge sombre et l'on y projette peu à peu du chromate neutre de plomb. Une partie de l'acide chromique se porte sur la potasse : de l'acide hypoazotique et de l'oxygène se dégagent, et la masse devient noire. On arrête l'opération en ayant soin de conserver un excès de nitrate ; on décante le liquide qui surnage une poudre cristalline et lorsque le résidu est complètement froid, on le traite le plus rapidement possible par de l'eau qui dissout le chromate de potasse et le nitrate en excès. Si la fusion s'opérait à une température trop élevée, la poudre obtenue prendrait une teinte brunâtre.

Le chromate basique de plomb est employé pour la peinture et pour l'impression sur tissu. Dans cette dernière industrie, on fixe la matière colorante par double décomposition en se servant d'une solution chaude de chromate de potasse additionnée d'alcali.

CHROMATE NEUTRE DE CUIVRE (CuO, CrO^3)

On obtient le chromate de cuivre, d'après Kopp, en saturant à froid une solution d'acide chromique par du carbonate ou de l'hydrate d'oxyde de cuivre.

Par évaporation de la solution, on obtient des cristaux verts appartenant au système bioblique, ayant pour densité 2,262 et renfermant 5 équivalents d'eau. Leur formule est :



$$CuO, CrO^3, 5HO.$$

Le sel anhydre est blanc ; mais en présence d'une petite quantité d'eau, il verdit, s'échauffe et régénère le composé précédent.

BICHROMATE DE CUIVRE ($CuO, 2CrO^3$)

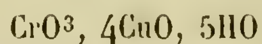
Lorsqu'on verse peu à peu du carbonate de cuivre dans une solution bouillante d'acide chromique pur, jusqu'à ce qu'il ne se produise plus d'effervescence, on obtient un chromate basique de cuivre insoluble et une solution de bichromate de cuivre.

Cette solution, évaporée dans le vide à la température ordinaire, fournit un liquide sirupeux, incristallisable, se décomposant à l'ébullition.

CHROMATES BASIQUES DE CUIVRE

En mélangeant deux dissolutions bouillantes de chromate neutre de potasse et de sulfate de cuivre, on obtient un précipité brun chocolat de chromate de cuivre qui, après avoir boulli très longtemps avec de l'eau plusieurs fois renouvelée, ne com-

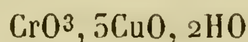
munique plus aucune coloration à ce liquide. La composition de ce précipité est celle d'un chromate quadribasique hydraté correspondant à la formule



$$CrO^3, 4CuO, 5HO$$

[Malaguti et Sarzeau. *Action de l'ammoniaque liquide sur plusieurs chromates du groupe magnésien. Ann. de ch. et de ph.* (3), t. IX, p. 431].

Freese a indiqué l'existence d'un chromate basique de formule



$$CrO^3, 5CuO, 2HO$$

qui perdrait son eau à 260 degrés, et qui pourrait s'obtenir par double décomposition ou par l'action de l'eau bouillante sur le chromate double de cuivre et de potasse.

CHROMATE DE CUIVRE ET DE POTASSE

Ce composé s'obtient, d'après Freese, en saturant une solution de bichromate de potasse par de l'hydrate de cuivre. On lui assigne la formule



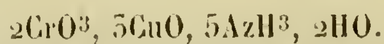
$$5CrO^3, 3CuO, KO, HO.$$

CHROMATE DE CUIVRE AMMONIACAL

Si l'on fait arriver un courant de gaz ammoniac dans une bouillie claire formée d'eau et de chromate quadribasique de cuivre, la température s'élève peu à peu, la liqueur devient limpide et d'un beau vert. Exposée pendant longtemps à un froid de quelques degrés au-dessous de zéro, elle abandonne des cristaux prismatiques à base rhombe d'une belle couleur vert foncé, et ayant quelquefois la longueur de 1 à 2 centimètres. Ces cristaux, exposés à l'air, se décomposent facilement et finissent par perdre presque toute leur ammoniaque. Au contact de l'eau, ils se décomposent en un chromate basique de cuivre, qui se précipite, et du chromate acide d'ammoniaque qui reste dissous.

Chauffés dans un tube ayant une extrémité fermée, ils se décomposent en décrépitant; chaque parcelle qui s'isole lance une étincelle, et il y a dégagement d'eau et d'ammoniaque. Pour les débarrasser de l'eau mère qu'ils contiennent, on les lave d'abord à plusieurs reprises avec de l'ammoniaque liquide, qui enlève l'oxyammoniure, puis avec de l'alcool pour les débarrasser de l'eau ammoniacale, et enfin avec de l'éther.

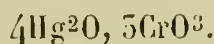
Malaguti et Sarzeau assignent à ces cristaux la formule



$$2CrO^3, 5CuO, 5AzH^3, 2HO.$$

CHROMATES MERCUREUX

Lorsqu'on mélange des dissolutions de chromate de potasse et d'azotate mercureux, on obtient un précipité rouge sombre, insoluble dans l'eau, qui est un chromate mercureux basique ayant pour formule



$$4Hg^2O, 3CrO^3.$$

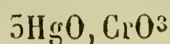
Si l'on chauffe ce précipité en présence d'acide azotique étendu, il se transforme en une poudre cristalline d'une belle couleur rouge, qui est le chromate neutre Hg^2O, CrO^3.

Ce composé est insoluble dans l'eau, et porté au rouge sombre, il se décompose et laisse un résidu de sesquioxyde de chrome.

CHROMATES MERCURIQUES

Si l'on sature une solution d'acide chromique par de l'oxyde jaune de mercure, on obtient un chromate neutre HgO, CrO^3 qui cristallise en prismes grenats, solubles dans les acides.

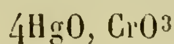
D'après Millon on obtient un chromate de formule



$$3HgO, CrO^3$$

lorsqu'on fait bouillir le bichromate de potasse avec l'oxyde jaune de mercure, ou bien lorsqu'on verse du nitrate de bioxyde dans une solution de bichromate de potasse. Dans les deux cas, le sel est amorphe, d'une couleur rouge brique très foncé.

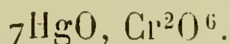
Millon indique aussi l'existence d'un chromate



$$4HgO, CrO^3$$

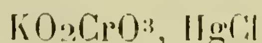
qui se forme constamment par l'ébullition prolongée de l'oxyde rouge de mercure dans une solution de bichromate de potasse. La couleur du précipité peut varier du brun au rouge violacé et sa composition n'est pas nettement déterminée [Millon. *Recherches sur le mercure et les constitutions salines. Ann. de ch. et de ph.* (3), t. XVIII, p. 364].

Enfin Gentaut a préparé un chromate de mercure intermédiaire ayant pour formule



$$7HgO, Cr^2O^6.$$

Si l'on mélange des solutions de bichromate de potasse et de chlorure de mercure, on n'obtient point de précipité, mais en évaporant une liqueur qui renferme équivalents égaux de ces deux sels on obtient après des refroidissements, des prismes droits rhomboïdaux d'un jaune vif ayant pour formule



$$KO_2CrO^3, HgCl$$

[Millon. *Comptes rendus*, t. XXXIX, p. 742].

CHROMATE D'ARGENT

Le chromate neutre d'argent AgO, CrO^3 peut s'obtenir par double décomposition. Préparé à froid, il a une couleur pourpre ; à chaud il est d'un brun rougeâtre. En présence de l'acide chromique, il se transforme facilement en bichromate.

BICHROMATE D'ARGENT

On le prépare en traitant le bichromate de potasse par l'azotate d'argent ; il est légèrement soluble, et sa dissolution chaude laisse déposer par refroidissement des cristaux d'une couleur de rubis.

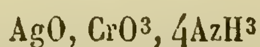
Si l'on acidifie une solution de bichromate de potasse par de l'acide sulfurique et si l'on place une lame d'argent dans le mélange, le métal s'oxyde aux dépens de l'acide chromique et ne tarde pas à se recouvrir de cristaux rouges de bichromate d'argent. La formation de ce sel continue jusqu'à ce que la liqueur soit devenue complètement verte.

Le bichromate d'argent est légèrement soluble dans l'eau ; mais à 100 degrés, il se décompose partiellement en chromate neutre insoluble et en acide chromique.

Il se dissout dans l'acide azotique ; exposé à l'action de la lumière, il brunit ; enfin à haute température, il fond, puis se décompose en argent et sesquioxyde de chrome.

CHROMATE D'ARGENT AMMONIACAL

Ce composé s'obtient en dissolvant le chromate d'argent à chaud dans l'ammoniaque. Par refroidissement on obtient des cristaux ayant pour formule



$$AgO, CrO^3, 4AzH^3$$

et qui, en présence de l'air, ne tardent pas à perdre l'ammoniaque qu'ils contiennent.

COMPOSÉS CHROMAMMONIQUES

Généralités.

Les bases ammoniées du chrome ont été découvertes en 1858 par M. Fremy [*Comptes rendus* de l'Académie des Sciences, t. XLVII, p. 883]. Ce savant a remarqué que le sesquioxyde de chrome des sels violets se dissout dans l'ammoniaque, surtout en présence des sels ammoniacaux, et que, si l'on ajoute de l'alcool à une semblable solution, on obtient un sel chromammonique dans lequel les propriétés du chrome et de l'ammoniaque ne peuvent plus être décelées par double décompo-

sition. Ces nouveaux composés, extrêmement instables, se détruisent à l'ébullition en fournissant de l'oxyde de chrome, un sel ammoniacal et de l'ammoniaque.

Une dissolution d'un corps amidochromique abandonnée à l'air pendant quelque temps ne tarde pas à se décomposer, en réagissant sur les éléments de l'eau. L'ammoniaque se dégage, le sel ammoniacal se régénère, et il se dépose un corps violet insoluble, qui n'est pas cristallisé, mais qui se présente en petits grains arrondis, transparents et à reflets chatoyants. Cette substance est amidée comme celle qui l'a produite, sa composition est simple, car elle ne contient que les éléments de l'oxyde de chrome et ceux de l'ammoniaque. L'action de l'eau bouillante suffit pour opérer sa décomposition complète, les éléments se séparent, on recueille du sesquioxyde de chrome, de l'ammoniaque et de l'eau.

Après avoir établi ces premiers faits, M. Fremy a démontré que ce composé pouvait donner naissance à une nouvelle base chromammonique qu'il a appelée roséochromique; il en a étudié les principales combinaisons, et il a insisté sur ce point que cette combinaison était le premier terme d'une série de bases doubles rappelant les cobaltamines.

Les bases ammoniées du chrome, qui sont quelquefois décrites sous le nom générique de chromamines, se divisent en sels roséochromiques, purpuréochromiques, xanthochromiques, rhodochromiques et érythrochromiques.

Au point de vue théorique, on admet que tous ces corps renferment du chrome combiné à de l'ammoniaque sous la forme d'un composé particulier fonctionnant comme une base unique. Tant que cette combinaison subsiste, les propriétés des deux composants ne peuvent se manifester.

Nous devons remarquer que ces nouvelles bases ne se combinent pas aux acides dans les mêmes proportions que l'ammoniaque; le type de la combinaison semble différent.

Le chrome peut s'unir à l'ammoniaque dans deux proportions, et nous rencontrerons un grand nombre de combinaisons salines renfermant les groupements



$$Cr^2(AzH^3)^4 \quad \text{et} \quad Cr^2(AzH^3)^5.$$

Ces radicaux chromammoniés n'ont jamais été isolés ; seulement pour simplifier la représentation de toutes ces bases, nous admettrons leur existence comme corps définis ; nous les ferons entrer dans nos formules pour les simplifier, quitte à les rejeter lorsque l'expérience nous aura démontré que cette théorie est fautive.

Afin d'éviter toute difficulté dans la lecture des nombreux mémoires publiés sur ce sujet par des savants écrivant la notation atomique, nous doublerons les formules données plus haut. Nous pourrons ainsi, selon le langage adopté, appeler les composés roséochromiques, sels octoammoniés et les sels purpuréochromiques sels décammoniés.

La base des sels octoammoniés sera représentée par



$$[Cr^2(AzH^3)^4]^2$$

et celle des composés décammoniés par



$$[Cr^2(AzH^3)^5]^2.$$

Dans toutes les combinaisons que nous allons décrire, le contenu de ces parenthèses fonctionne comme une base particulière sans qu'il y ait lieu de tenir compte des propriétés des composants.

Toutes ces bases octo ou décammoniées ont la propriété de se combiner à 6 équivalents d'acide monobasique ou de chlore, de brome et d'iode.

Les dérivés halogénés sont les corps les mieux caractérisés de la série, et ils présentent une propriété remarquable : une partie du chlore, brome ou iode qui se trouve dans le composé est masquée comme le chrome lui-même, et n'est pas précipitée par les sels d'argent ou déplacée par les acides énergiques. Dans toutes ces combinaisons, deux équivalents de métalloïde halogène semblent jouer un rôle différent des quatre autres, et ne sont jamais déplacés.

La liste suivante des combinaisons chromammoniques actuellement connues représente clairement ces relations de formules établies par M. Jœrgensen. Quant aux préparations de ces corps, nous n'avons pas la prétention de les donner toutes ; nous indiquerons seulement les plus importantes, en renvoyant le lecteur aux mémoires de M. Fremy, de M. Clève, et aux nombreuses notes que M. Jœrgensen a publiées sur ce sujet.

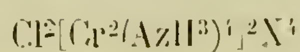
COMPOSÉS OCTOAMMONIÉS

Sels roséochromiques octoammoniés de la forme. .	$Cl^2[Cr^2(AzH^3)^4]^2X^4$

COMPOSÉS DÉCAMMONIÉS

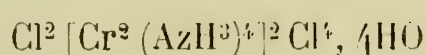
Sels purpuréochromiques normaux de la forme. . .	$Cl^2[Cr^2(AzH^3)^5]^2X^4$
Sels xanthochromiques de la forme	$(AzO^4)^2[Cr^2(AzH^3)^5]^2X^4$
Sels rhodochromiques normaux de la forme	$HO, O[Cr^2(AzH^3)^5]^2X^5$, nAq.
Sels rhodochromiques basiques de la forme.	$HO, O[Cr^2(AzH^3)^5]^2O, HOX^4$, nAq.
Sels érythrochromiques normaux.	[Isomères bien définis des sels rhodochrom. normaux.]
Sels érythrochromiques basiques.	— — basiques.]
Sels roséochromiques décammoniés.	[Isomères mal définis des sels rhodochrom. normaux.]

SELS ROSÉOCHROMIQUES OU OCTOAMMONIÉS DE LA FORME


$Cl^2[Cr^2(AzH^3)^4]^2X^4$

Chlorure chlororoséochromique de M. Fremy. .	$Cl^2[Cr^2(AzH^3)^4]^2Cl^4$, 4HO
Sulfate acide	$Cl^2[Cr^2(AzH^3)^4]^2(S^2O^8H)^4$, 8HO
Sulfate neutre.	$Cl^2[Cr^2(AzH^3)^4]^2(SO^4)^4$, 4HO
Azotate	$Cl^2[Cr^2(AzH^3)^4]^2(AzO^6)^4$, 4HO
Bromure chlororoséochromique.	$Cl^2[Cr^2(AzH^3)^4]^2Br^4$, 4HO
Iodure —	$Cl^2[Cr^2(AzH^3)^4]^2I^4$, 4HO
Chromate —	$Cl^2[Cr^2(AzH^3)^4]^2(CrO^4)^4$, nHO.
Bromure bromoroséochromique.	$Br^2[Cr^2(AzH^3)^4]^2Br^4$, 4HO
Chlorure —	$Br^2[Cr^2(AzH^3)^4]^2Cl^4$, 4HO
Sulfate —	$Br^2[Cr^2(AzH^3)^4]^2(SO^4)^4$, 4HO
Iodure iodoroséochromique	$I^2[Cr^2(AzH^3)^4]^2I^4$, 4HO

CHLORURE CHLOROROSÉOCHROMIQUE

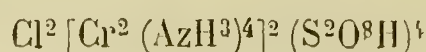

$Cl^2\,[Cr^2\,(AzH^3)^4]^2\,Cl^4$, 4HO

Préparation. — M. Fremy a préparé le premier le chlorure roséochromique, en dissolvant l'hydrate de sesquioxyde de chrome violet dans un mélange d'ammoniaque et de chlorhydrate d'ammoniaque, précipitant la liqueur rose ainsi obtenue par l'alcool, puis traitant le précipité à froid par l'acide chlorhydrique concentré.

Clève a obtenu le même composé, dans une solution chlorhydrique concentrée sous la forme d'une poudre cristalline, et dans une solution étendue, en cristaux d'un rouge plus foncé inaltérables à l'air.

Propriétés. — Ce sel cristallise facilement dans une liqueur acide en beaux octaèdres réguliers [Fremy]. Il fournit des chlorures doubles cristallisés, en réagissant sur les chlorures de platine et de mercure. L'eau le décompose en produisant un nouveau sel qui cristallise en prismes droits rhomboïdaux, et un composé salin plus soluble.

SULFATE ACIDE ROSÉOCHROMIQUE

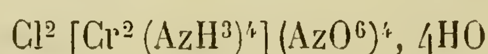


$Cl^2[Cr^2(AzH^3)^4]^2(S^2O^8H)^4$

Ce composé forme des aiguilles déliquescentes roses qui, en présence de l'eau, se dédoublent en acide sulfurique et sulfate neutre.

On prépare ce sulfate acide en traitant le chlorure roséochromique par l'acide sulfurique concentré.

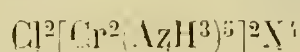
AZOTATE ROSÉOCHROMIQUE



$Cl^2[Cr^2(AzH^3)^4](AzO^6)^4, 4HO$

Clève a obtenu ce sel en décomposant le chlorure roséochromique par l'azotate d'argent; il forme des tables hexagonales solubles dans l'eau.

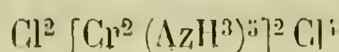
SELS PURPURÉOCHROMIQUES NORMAUX DÉCAMMONIÉS DE LA FORME



$Cl^2[Cr^2(AzH^3)^5]^2X^4$

Chlorure purpuréochromique.	$Cl^2[Cr^2(AzH^3)^5]^2Cl^4$
Bromure —	$Cl^2[Cr^2(AzH^3)^5]^2Br^2$
Azotate —	$Cl^2[Cr^2(AzH^3)^5]^2(AzO^6)^4$
Sulfate neutre —	$Cl^2[Cr^2(AzH^3)^5]^2(SO^4)^4, 8HO$
Sulfate acide —	$Cl^2[Cr^2(AzH^3)^5]^2(S^2O^8H)^4$
Chloroplatinate —	$Cl^2[Cr^2(AzH^3)^5]^2(Cl^4(PtCl^2)^4$
Chlorure bromopurpuréochromique . . .	$Br^2[Cr^2(AzH^3)^5]^2Cl^4$
Azotate — . . .	$Br^2[Cr^2(AzH^3)^5]^2(AzO^6)^4$
Chromate — . . .	$Br^2[Cr^2(AzH^3)^5]^2(CrO^4)^4$
Iodure iodopurpuréochromique	$I^2[Cr^2(AzH^3)^5]^2I^4$
Chlorure —	$I^2[Cr^2(AzH^3)^5]C^2I^4$
Nitrate —	$I^2[Cr^2(AzH^3)^5]^2(AzO^6)^4$

CHLORURE CHLOROPURPURÉOCHROMIQUE



$$Cl^2\,[Cr^2\,(AzH^3)^5]^2\,Cl^4$$

Préparation. — On chauffe dans un tube environ 25 grammes de sesquichlorure de chrome, dans un courant d'hydrogène pur, desséché avec soin. Avant de porter le tube au rouge sombre, température nécessaire pour opérer la réduction du sesquichlorure en protochlorure, on le maintient quelque temps vers 250 degrés pour expulser toute l'humidité. Quand le contenu du tube est devenu blanc, on laisse refroidir en maintenant le courant d'hydrogène. On ferme ensuite les robinets de verre qui se trouvent de chaque côté du tube, on plonge une de ses extrémités dans une solution ammoniacale de sel ammoniac (90 grammes de sel ammoniac pour 1/2 litre d'ammoniaque) et l'on aspire la solution. Tout le chlorure chromeux se dissout, avec élévation de température, en donnant une liqueur bleue. Cette solution s'oxyde à l'air en laissant déposer des cristaux prismatiques d'un rouge cramoisi (sans doute du chlorure roséochromique). Pour l'oxyder complètement, on dirige un courant d'air dans la solution, qui se colore en rouge de sang.

On verse ensuite cette solution dans 2 litres d'acide chlorhydrique fumant et l'on fait bouillir. Le chlorure purpuréochromique se dépose sous la forme d'une poudre cristalline rouge carmin. Après le refroidissement, cette poudre se recouvre de cristaux, de sel ammoniac coloré en jaune. On décante la solution et on lave le dépôt avec un mélange d'eau et d'acide chlorhydrique pour dissoudre le sel ammoniac.

On purifie le chlorure chloropurpuréochromique en le dissolvant dans l'eau aiguisée d'acide sulfurique, et en le précipitant de nouveau par l'acide chlorhydrique dans lequel il est insoluble. On le fait bouillir dans l'acide chlorhydrique, puis on le lave à l'eau et à l'alcool [Jœrgensen].

Propriétés. — Précipité par l'acide chlorhydrique, le chlorure purpuréochromique se présente en octaèdres microscopiques formant une poudre cristalline rouge. On l'obtient en cristaux volumineux par le refroidissement lent de sa solution bouillante.

Sa densité à 15 degrés est 1,687. Il se dissout à 16 degrés dans 150 parties d'eau; sa solution est rouge violet. Cette solution s'altère à la lumière en laissant déposer du sesquioxyde de chrome hydraté; acidulée, elle est plus stable.

Une ébullition prolongée transforme ce sel en chlorure roséochromique.

Le chlorure chloropurpuréochromique se dissout à froid, sans décomposition, dans l'ammoniaque; cette solution se détruit à 100 degrés en abandonnant de l'hydrate de sesquioxyde de chrome.

La solution aqueuse, froide et récente de ce chlorure fournit avec les acides

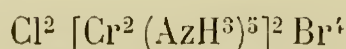
chlorhydrique et bromhydrique des précipités cristallins constituant le chlorochlorure et le chlorobromure.

Agitée avec de l'iodure de potassium solide en poudre, elle donne le chloroiodure. Traitée par l'acide azotique, l'acide hydrofluosilicique, le bichlorure de platine, elle fournit les sels correspondants.

En résumé, ces réactions rappellent celles des composés chloropurpuréocobaltiques de M. Fremy.

Lorsqu'on traite le chlorure par l'oxyde d'argent, il paraît se produire de l'hydrate chloropurpuréochromique qui reste en dissolution. En effet, si l'on sature la liqueur filtrée par l'acide chlorhydrique, on précipite à nouveau tout le chlorure.

BROMURE CHLOROPURPURÉOCHROMIQUE

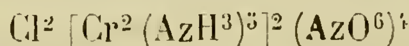


$$Cl^2\ [Cr^2\,(AzH^3)^5]^2\,Br^4$$

Ce composé s'obtient en versant la solution aqueuse froide de chlorure purpuréochromique dans de l'acide bromhydrique concentré.

Il est formé d'octaèdres microscopiques rouges, anhydres. Il est plus soluble dans l'eau que le chlorure; sa densité à 14 degrés est de 2,075.

AZOTATE CHLOROPURPURÉOCHROMIQUE



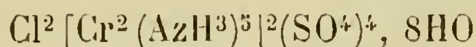
$$Cl^2\ [Cr^2\,(AzH^3)^5]^2\,(AzO^6)^4$$

Pour préparer ce sel, on dissout le chlorure dans l'acide sulfurique dilué à 50 degrés Baumé, et l'on verse la solution dans de l'acide azotique en excès maintenu à la température de la glace fondante. Il se forme un précipité d'un rouge carmin, qu'on lave à l'acide azotique étendu, puis à l'alcool.

On peut faire cristalliser ce sel en refroidissant une solution bouillante additionnée de quelques gouttes d'acide azotique. Il forme alors des cristaux plus volumineux, mais dans cette opération une grande partie du sel est convertie en combinaison roséochromique.

L'azotate purpuréochromique se dissout à 17°,5 dans 71 parties d'eau.

SULFATE NEUTRE PURPURÉOCHROMIQUE



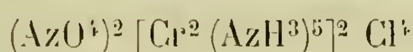
$$Cl^2\,[Cr^2\,(AzH^3)^5]^2(SO^4)^4,\ 8HO$$

Lorsqu'on agite le chlorure purpuréochromique avec du carbonate d'argent et de l'eau, on obtient une solution rouge qui renferme le carbonate et du chlorure d'argent. On la sature par de l'acide sulfurique étendu, le chlorure d'argent dissous se précipite et le chlorosulfate reste en solution étendue. Par l'addition d'alcool, ce sel dépose en longs prismes rouges assez solubles dans l'eau (Jœrgensen. *Journal für prakt. Chem.*, t. XX, p. 105).

SELS XANTHOCHROMIQUES DÉCAMMONIÉS DE LA FORME $(AzO^4)^2[Cr^2(AzH^3)^5]^2X^4$

D'après les formules données dans notre tableau de classification des composés chromammoniques, il est facile de voir quelle place les sels xanthochromiques occupent dans cette série.

CHLORURE XANTHOCHROMIQUE



Préparation. — Pour obtenir ce composé, on prend 20 grammes de chlorure purpuréochromique auxquels on ajoute 500 grammes d'eau chaude acidulée avec une vingtaine de gouttes d'acide azotique moyennement concentré. Le tout est porté à l'ébullition rapidement et l'on ajoute ensuite quelques gouttes d'acide azotique étendu jusqu'à ce que la solution soit complète. Après refroidissement, on sépare la petite quantité de chlorure purpuréochromique qui se trouve en excès, et il reste une solution ayant la couleur jaune rouge caractérisant les sels roséochromiques décammoniés. (Les sels roséochromiques de Jœrgensen sont une modification des sels purpuréochromiques décammoniés du même auteur, et non point les sels roséochromiques ou octoammoniés de M. Fremy.)

La solution précédente est placée dans un verre de Bohême et additionnée de 40 à 50 grammes d'azotite de soude pur et de 25 grammes d'acide chlorhydrique étendu d'eau à 12 pour 100. Il se dépose bientôt du chlorure xanthochromique qui est décanté, filtré, puis essoré rapidement pour soustraire le sel à l'action décomposante d'un milieu acide. Ce précipité doit être purifié par lavage à l'eau froide d'abord, enfin à l'alcool.

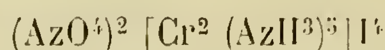
On peut aussi dissoudre le précipité sur le filtre avec de l'eau chaude, et recevoir le liquide filtré dans une solution saturée de chlorhydrate d'ammoniaque. Le chlorure xanthochromique se précipite aussitôt, on le lave à l'eau froide et à l'alcool, puis on le sèche à l'air libre.

Propriétés. — Poudre cristallisée en octaèdres jaunes. Ce sel est plus soluble dans l'eau que le chlorure roséochromique décammonié.

A la lumière diffuse et à l'ébullition, il se décompose en abandonnant du sesquioxyde de chrome. Les acides étendus en dégagent à chaud de l'acide hypoazotique. Sa solution, additionnée d'acide chlorhydrique et portée à l'ébullition, fournit du chlorure purpuréochromique décammonié.

La lessive de soude donne avec le chlorure xanthochromique une solution jaune qui, à chaud, dégage de l'ammoniaque et dépose du sesquioxyde de chrome.

IODURE XANTHOCHROMIQUE



$(AzO^4)^2 [Cr^2 (AzH^3)^5] I^4$

La préparation et les propriétés de ce sel sont identiques à celles du chlorure. Il en est de même pour le bromure.

Les autres sels xanthochromiques ont été facilement préparés. On a obtenu le nitrate par l'action du chlorure sur le salpêtre en solution concentrée.

Le sulfate se prépare en traitant le chlorure par le sulfate d'argent à l'abri de la lumière. On précipite la solution privée d'argent par l'alcool et l'on obtient une poudre jaune cristallisée.

Les chromate et bichromate xanthochromiques détonnent par la chaleur.

SELS RHODOCHROMIQUES NORMAUX DE LA FORME

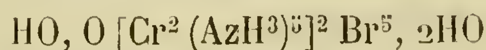


$HO, O[Cr^2(AzH^3)^5]^2X^5nAq$

Chlorure rhodochromique		....	$HO, O[Cr^2(AzH^3)^5]Cl^5, 2HO$
Bromure	—	....	$HO, O[Cr^2[AzH^3)^5]^2Br^5, 2HO$
Iodure	—	....	$HO, O[Cr^2(AzH^3)^5]^2I^5, 2HO$
Azotate	—	....	$HO, O[Cr^2(AzH^3)^5]^2(AzO^6)^5$
Sulfate	—	....	$HO, O[Cr^2(AzH^3)^5]^2(SO^4)^5, 2HO$

Les sels rhodochromiques normaux ont été découverts et étudiés par M. Jœrgensen et nous ne faisons ici que résumer son mémoire paru dans le *Journal für prakt. Chem.* (2), t. XXV, p. 321.

BROMURE RHODOCHROMIQUE



$HO, O [Cr^2 (AzH^3)^5]^2 Br^5, 2HO$

Préparation. — 10 grammes de sesquioxyde de chrome hydraté sont mis en dissolution dans 100 centimètres cubes d'acide bromhydrique concentré, et l'on abandonne cette solution au contact de zinc métallique, en ajoutant de temps à autre de l'acide bromhydrique, jusqu'à ce qu'elle soit devenue bleue. On la mélange ensuite avec 750 grammes d'ammoniaque concentrée et 150 grammes de bromure

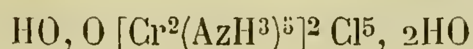
d'ammonium. Le liquide est décanté, puis oxydé en le faisant traverser par un violent courant d'air. Il se dépose pendant cette opération une poudre bleue que l'on recueille et qui est traitée par un excès d'acide bromhydrique étendu. Le précipité passe du bleu au rouge et est alors transformé en bromure rhodochromique normal. On le purifie en le lavant à l'acide bromhydrique, puis à l'alcool.

Propriétés. — Le bromure rhodochromique se présente sous la forme d'une poudre cristalline rouge formée de petites aiguilles. Il perd dans l'air sec 2 équivalents d'eau. Chauffé à l'air il se transforme en oxyde chromique avec incandescence.

Il est peu soluble dans l'eau froide. Sa solution aqueuse est colorée en rouge violacé ; elle se décompose par la chaleur avec dégagement d'ammoniaque et dépôt de sesquioxyde de chrome hydraté.

Le bromure rhodochromique est insoluble dans l'acide bromhydrique dilué, le bromure d'ammonium et l'alcool. L'ébullition avec l'acide bromhydrique étendu le transforme en bromure roséochromique. A la température de 100 degrés, l'acide bromhydrique concentré le transforme en bromure bromopurpuréochromique. Il se dissout dans les alcalis à l'état de bromure rhodochromique basique.

CHLORURE RHODOCHROMIQUE


$HO, O\,[Cr^2(AzH^3)^5]^2\,Cl^5,\ 2HO$

Préparation. — On l'obtient de la même façon que le bromure en substituant l'acide chlorhydrique à l'acide bromhydrique, ou bien en traitant par l'acide chlorhydrique étendu une solution aqueuse de bromure.

Propriétés. — Ce sel cristallise en petites aiguilles cramoisies qui résistent à une température de 125 degrés, prolongée pendant vingt-quatre heures. Il est soluble dans 40 parties d'eau froide et sa solution de couleur rouge carmin présente les mêmes réactions que le bromure. Elle fournit des produits cristallisés avec les différents chlorures métalliques. Le chlorure de platine donne un précipité d'aiguilles orangées, le chlorure d'étain un précipité d'aiguilles rouge pâle.

Traité par le nitrate d'argent, le chlorure rhodochromique perd tout son chlore à l'état de chlorure d'argent; par le carbonate d'argent, il donne une solution d'un bleu violacé qui renferme du carbonate rhodochromique et qui, par addition d'alcool, laisse déposer un liquide huileux, rouge, soluble dans l'eau, et d'où l'acide nitrique précipite du nitrate rhodochromique avec dégagement d'acide carbonique. Traité par l'oxyde d'argent et l'eau, il fournit un liquide bleu, instable, qui contient de l'hydrate rhodochromique.

IODURE RHODOCHROMIQUE


$HO, O[Cr^2(AzH^3)^5]^2 I^5, 2HO$

Préparation. — On dissout à une douce chaleur du chrome métallique dans de l'acide iodhydrique de densité 1,7; on ajoute ensuite de l'iodure d'ammonium et de l'ammoniaque, puis on fait passer dans la masse un courant d'air jusqu'à formation d'un précipité bleu cristallin qu'on lave d'abord à l'ammoniaque puis à l'acide iodhydrique.

Propriétés. — L'iodure rhodochromique est d'un rouge violacé, en petits cristaux prismatiques, très peu solubles dans l'eau froide, insolubles dans l'acide iodhydrique et dans l'alcool. Ses réactions sont les mêmes que celles du bromure et du chlorure.

AZOTATE RHODOCHROMIQUE

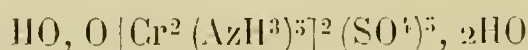

$HO, O[Cr^2(AzH^3)^5]^2 (AzO^6)^5$

Préparation. — Une solution aqueuse de chlorure ou de bromure rhodochromique additionnée d'acide azotique étendu laisse déposer l'azotate rhodochromique qui est décanté puis lavé à l'alcool.

Propriétés. — Aiguilles d'un rose pâle, se décomposant à 100 degrés en devenant bleues; chauffées à l'air, elles deviennent incandescentes et laissent un résidu de sesquioxyde de chrome.

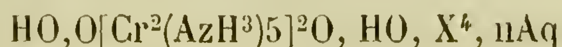
L'azotate rhodochromique est peu soluble dans l'eau, insoluble dans l'acide azotique étendu, qui le transforme partiellement à chaud en azotate roséochromique. L'acide azotique concentré, à l'ébullition, le décompose avec formation de sesquioxyde de chrome et de nitrate d'ammoniaque.

SULFATE RHODOCHROMIQUE


$HO, O[Cr^2(AzH^3)^5]^2 (SO^4)^5, 2HO$

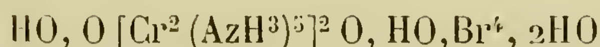
Lorsqu'on additionne d'acide sulfurique étendu et d'alcool une solution de chlorure rhodochromique, il se produit un précipité qu'on lave avec un mélange de 5 parties d'eau et 1 d'alcool acidifiée par une petite quantité d'acide sulfurique. On obtient ainsi des tables quadratiques d'un rouge carmin, très peu solubles dans l'eau, et qui présentent les mêmes réactions que les autres sels rhodochromiques.

SELS RHODOCHROMIQUES BASIQUES DE LA FORME


$HO,O[Cr^2(AzH^3)^5]^2O, HO, X^4, nAq$

Les composés rhodochromiques basiques ont été découverts par M. Jœrgensen [*Journal für prakt. Chem.* (2), t. XXV, p. 341].

BROMURE RODOCHROMIQUE BASIQUE


$HO, O[Cr^2(AzH^3)^5]^2O, HO, Br^4, 2HO$

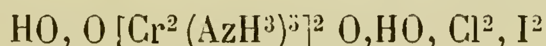
Ce sel se prépare en traitant le protobromure de chrome par le bromure d'ammonium et l'ammoniaque concentrée. La poudre cristalline bleue qui se dépose au début de la préparation du bromure rhodochromique normal est précisément le bromure rhodochromique basique.

Ce sable cristallin est lavé rapidement à l'ammoniaque, puis à l'alcool ammoniacal, enfin à l'alcool pur.

On obtient ainsi une poudre d'un bleu sombre, formée d'octaèdres groupés en croix.

Le bromure rhodochromique basique se décompose lentement à la température ordinaire, rapidement à 100 degrés, avec perte d'ammoniaque. L'acide bromhydrique étendu le transforme à froid en bromure rhodochromique normal. Il est peu soluble dans l'eau à laquelle il communique une faible réaction alcaline et une teinte bleue qui passe bientôt au rouge par suite de la formation d'un bromure érythrochromique basique. Il est complètement insoluble dans l'alcool.

CHLORO-IODURE RODOCHROMIQUE BASIQUE


$HO, O[Cr^2(AzH^3)^5]^2O, HO, Cl^2, I^2$

2 grammes de chlorure rhodochromique normal sont dissous dans 50 centimètres cubes d'ammoniaque étendue et additionnés de 6 grammes d'iodure d'ammonium en solution dans 50 centimètres cubes d'eau. Il se sépare immédiatement un précipité cristallin d'un bleu sombre ayant la composition ci-dessus. Ce composé est peu soluble dans l'eau froide et insoluble dans l'alcool.

SELS ÉRYTHROCHROMIQUES NORMAUX

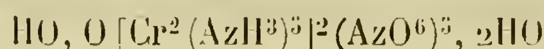
M. Jœrgensen, qui a découvert ces composés, les considère comme des isomères bien définis des sels rhodochromiques normaux. Leur formule générale est donc :



$$HO, O\,[Cr^2(AzH^3)^5]^2X^5 nAq$$

(Jœrgensen. *Journal für prakt. Chem.*, t. XXV, p. 398).

AZOTATE ÉRYTHROCHROMIQUE



$$HO, O\,[Cr^2(AzH^3)^5]^2(AzO^6)^5, 2HO$$

Préparation. — On dissout 5 grammes de chlorure rhodochromique dans 50 centimètres cubes d'eau et 55 centimètres cubes d'ammoniaque étendue. La solution bleue ainsi obtenue est abandonnée à elle-même; elle devient bientôt d'un rouge foncé, et contient alors le chlorure érythrochromique basique. On ajoute en refroidissant 4 à 5 volumes d'acide nitrique dilué; il se fait un précipité cristallin d'un rouge cramoisi qu'on lave à l'acide nitrique, puis à l'alcool.

Propriétés. — Ce sel se présente sous forme de petits octaèdres. Il est instable et se décompose lentement, même en vase clos. A 100 degrés il devient vert foncé, puis noir. Chauffé à l'air, il se décompose en laissant pour résidu de l'oxyde de chrome.

L'azotate érythrochromique est assez soluble dans l'eau froide et la solution se décompose à l'ébullition avec formation de sesquioxyde de chrome hydraté. En présence de l'acide nitrique, la solution se transforme à l'ébullition en nitrate roséochromique. Le sel est insoluble dans l'acide nitrique étendu et soluble dans l'acide nitrique concentré, en fournissant une solution violette instable. L'ébullition avec l'acide chlorhydrique étendu le transforme en chlorure purpuréochromique. Il se dissout dans l'ammoniaque en formant un sel basique; il est insoluble dans l'alcool.

BROMURE ÉRYTHROCHROMIQUE



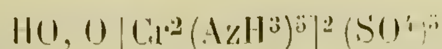
$$HO, O\,[Cr^2(AzH^3)^5]^2 Br^5, 2HO$$

Ce composé se prépare comme le nitrate en substituant l'acide bromhydrique à l'acide nitrique.

Aiguilles cramoisies qui, chauffées vingt-quatre heures à 100 degrés, se transforment en bromure rhodochromique sans perte ni augmentation de poids.

Le nitrate d'argent lui enlève à froid tout son brome à l'état de bromure d'argent. Agité avec de l'eau et de l'oxyde d'argent, il fournit un liquide rouge, à réaction alcaline, qui renferme de l'hydrate érythrochromique, corps très instable, qui dissout l'oxyde d'argent en se transformant en chromate roséochromique.

SULFATE ÉRYTHROCHROMIQUE



$HO, O\,[Cr^2(AzH^3)^5]^2\,(SO^4)^5$

On dissout 2 grammes de bromure érythrochromique dans aussi peu d'eau que possible et l'on ajoute 20 grammes d'acide sulfurique étendu additionné d'alcool. Il se dépose des aiguilles cramoisies, presque insolubles dans l'eau.

CHLORO-IODURE ÉRYTHROCHROMIQUE



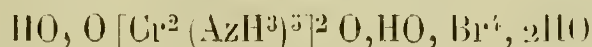
$HO, O[Cr^2(AzH^3)^5]^2\,Cl, I^4, 2HO$

Précipité formé de petits prismes rouges, obtenus en ajoutant un excès d'iodure de potassium à une solution concentrée de bromure érythrochromique.

SELS ÉRYTHROCHROMIQUES BASIQUES

Ces composés ont été regardés par M. Jœrgensen comme isomères des sels rhodochromiques basiques. Leur formule générale est donc identique à celle de ces derniers corps.

BROMURE ÉRYTHROCHROMIQUE BASIQUE



$HO, O\,[Cr^2\,(AzH^3)^5]^2\,O, HO, Br^4, 2HO$

Du bromure érythrochromique normal est dissous dans l'ammoniaque étendue puis additionné d'alcool. Il se dépose des lamelles brillantes de bromure érythrochromique basique, d'un rouge violacé. Ce corps est très soluble dans l'eau : il fournit une solution dans laquelle l'acide bromhydrique précipite du bromure érythrochromique.

M. Jœrgensen a aussi préparé un nitrate érythrochromique basique qui se présente en lamelles cramoisies et un dithionate érythrochromique basique formé d'aiguilles brillantes d'un rouge violacé [Jœrgensen. *Journal für prakt. Chem.* (2), t. XXV, p. 409].

CARACTÈRES ET DOSAGE DES COMPOSÉS DU CHROME

CARACTÈRES DES SELS DE PROTOXYDE

Le chrome fournit de nombreux sels de protoxyde. Lorsque ces composés sont anhydres, ils sont blancs ; hydratés, ils sont le plus souvent colorés. En général, les solutions des sels à acides minéraux sont bleues, celles des composés organiques sont rouges.

Ces solutions ont une réaction acide, une saveur styptique et agissent comme des réducteurs énergiques. En présence de l'oxygène de l'air, elles passent immédiatement à l'état de sels de sesquioxyde de chrome.

Elles fournissent les réactions suivantes :

Potasse et soude. — Précipité noir, insoluble dans un excès de réactif. Ce précipité ne tarde pas à décomposer l'eau, l'hydrogène se dégage et il se produit l'oxyde de chrome Cr^3O^4, HO.

Ammoniaque. — Précipité blanc verdâtre fonçant à l'air. Un mélange d'ammoniaque et d'un sel ammoniacal donne une liqueur bleue qui rougit en s'oxydant à l'air.

Carbonates alcalins. — Dans une solution bien dépourvue d'oxygène on obtient un précipité gris clair qui devient rapidement ocreux.

Hydrogène sulfuré. — Pas de précipité.

Monosulfure de potassium. — Précipité noir contenant du soufre, insoluble dans un excès de sulfure ; on sait que ce réactif donne avec les sels chromiques un précipité de sesquioxyde hydraté.

Sulfhydrate d'ammoniaque. — Précipité noir semblable au précédent.

Tanin. — Pas de précipité.

Succinate d'ammoniaque. — Précipité rouge de succinate de protoxyde de chrome très peu soluble dans l'eau froide.

Acide tungstique. — L'acide tungstique est transformé immédiatement en oxyde bleu de tungstène.

Phosphate de potasse. — Précipité bleu de phosphate de protoxyde de chrome devenant rapidement vert en présence de l'oxygène de l'air.

Ferrocyanure de potassium. — Précipité bleu devenant jaunâtre en présence de l'air.

Ferricyanure de potassium. — Même réaction.

Chromate neutre de potasse. — Précipité brun formé probablement de chromate de sesquioxyde de chrome. En présence d'un excès de sel de protoxyde, le précipité disparaît, et la liqueur, devenue verte, n'offre plus que le caractère des sels de sesquioxyde de chrome.

Acétate de potasse. — Précipité rouge caractéristique d'acétate de protoxyde de chrome. Cet acétate est un peu soluble dans l'eau froide qu'il colore en rouge clair et beaucoup plus soluble dans l'eau bouillante. Une solution bouillante, refroidie à l'abri de l'air, abandonne le sel à l'état cristallisé. L'acétate de protoxyde de chrome est soluble dans l'alcool.

Sulfate de cuivre. — Précipité rouge d'oxydule de cuivre.

Chlorure d'or. — Dépôt d'or métallique devenant jaune par le brunissage. La précipitation du métal est accompagnée d'un dégagement d'hydrogène.

CARACTÈRES DES SELS DE SESQUIOXYDE

Les composés de sesquioxyde de chrome présentent deux modifications distinctes : les sels verts et les sels violets. Nous n'avons pas à revenir ici sur cette curieuse propriété, mais nous ne devons pas oublier que quelques réactifs se comportent de manière différente avec l'une ou l'autre solution.

Les sels neutres solubles de sesquioxyde de chrome rougissent le papier de tournesol ; leurs dissolutions ne sont pas précipitées par l'ébullition, même prolongée, mais ils se décomposent par la calcination.

Les sels de sesquioxyde de chrome ont une saveur astringente, une couleur améthyste, lorsqu'ils sont cristallisés, et ils se reconnaissent aux caractères suivants.

Potasse et soude. — Précipité verdâtre, soluble dans un excès de réactif, et donnant alors une liqueur verte qui abandonne du sesquioxyde de chrome à l'ébullition.

Ammoniaque. — Précipité d'un gris verdâtre, insoluble dans un excès de réactif si le sel de chrome est vert, mais se dissolvant complètement en donnant une liqueur rougeâtre si le sel est violet.

Carbonates alcalins. — Précipité vert clair d'hydrate de sesquioxyde de chrome soluble dans un excès de réactif.

Bicarbonates alcalins. — Même réaction accompagnée d'un dégagement d'acide carbonique.

Phosphate de soude. — La solution d'un sel violet fournit un précipité violacé se rassemblant rapidement. La solution d'un sel vert donne un précipité vert floconneux se formant avec lenteur.

Cyanure de potassium. — Précipité gris verdâtre.

Ferrocyanure de potassium. — Pas de précipité.

Ferricyanure de potassium. — Pas de précipité.

Chromate de potasse. — Une solution de chromate de potasse colore en jaune brun foncé une solution acide de sesquioxyde de chrome. Si l'on ajoute de l'ammoniaque, il se forme un précipité jaune brun d'hydrate de bioxyde de chrome, tandis que la liqueur qui surnage le précipité est colorée en rouge brun. Dans une solution neutre de sesquioxyde de chrome, il se forme immédiatement un précipité jaune de chromate d'oxyde de chrome.

Carbonate de baryte. — Ce sel précipite entièrement, même à froid, le sesquioxyde de chrome contenu dans les solutions vertes ou violettes. La réaction est lente et la précipitation demande un certain temps. Le précipité est verdâtre et la liqueur qui le surnage est complètement incolore.

Sulfhydrate d'ammoniaque. — En présence d'une solution neutre, dégagement d'hydrogène sulfuré et précipité verdâtre d'hydrate de sesquioxyde de chrome.

Acide sulfhydrique. — Pas de précipité.

Acide oxalique. — Pas de précipité.

D'une façon générale, on reconnaîtra toujours le chrome dans un composé solide en le calcinant avec un mélange de carbonate et de nitrate alcalins. Il se produira du chromate neutre de potasse facilement caractérisé par les différents précipités qu'il fournit avec les sels de plomb et d'argent.

La présence de l'acide tartrique peut empêcher, en partie ou en totalité, la précipitation des sels de chrome par l'ammoniaque. Il est d'autres acides organiques qui agissent de la même façon : ainsi, en présence de l'acide oxalique et des oxalates alcalins employés en excès, l'ammoniaque ne précipite pas les sels de chrome, ou la précipitation n'a lieu que partiellement, même après une ébullition prolongée. L'oxalate double de chrome et de potasse, qui est violet, devient vert par l'addition de l'ammoniaque et ne fournit pas de précipité.

D'après M. Pisani, l'acide acétique produit dans les sels de chrome le même effet que les acides tartrique et oxalique. Dans ces conditions, il se forme évidemment des sels doubles indécomposables par les alcalis.

Au chalumeau, on reconnaît très facilement le sesquioxyde de chrome et ses combinaisons à la belle couleur vert émeraude qu'ils communiquent aux fondants. A la flamme seule du chalumeau, le sesquioxyde de chrome n'est pas modifié. Il se dissout très lentement dans le borax. Sur le fil de platine, dans la flamme extérieure, la perle est jaune lorsqu'elle est chaude et rouge foncé quand la quantité de sesquioxyde de chrome ajoutée est plus grande ; après le refroidissement, elle est jaune verdâtre. Dans la flamme intérieure, la couleur de la perle est d'un beau vert.

Dans le sel de phosphore, le sesquioxyde de chrome se dissout et donne une perle claire qui, lorsqu'elle est chaude, n'est pas d'un vert aussi beau et aussi pur qu'après le refroidissement. Dans la flamme intérieure, la couleur verte paraît un peu plus foncée.

Le sesquioxyde de chrome se dissout par la soude sur le fil de platine dans la flamme extérieure et donne une perle jaune brun foncé qui devient jaune et opaque par le refroidissement. Dans la flamme intérieure, la perle est opaque et elle est verte après le refroidissement. Sur le charbon, le sesquioxyde de chrome ne peut pas être réduit par la soude.

DOSAGE DU CHROME

Dosage à l'état de sesquioxyde.

Le dosage du métal dans un sel de chrome soluble peut se faire en traitant la solution par l'ammoniaque. On obtient ainsi un hydrate de sesquioxyde de chrome qui est lavé, desséché, puis calciné dans un creuset de platine garni de son couvercle. On sait en effet qu'au moment où l'oxyde de chrome devient rouge, il se manifeste une déflagration qui peut déterminer la perte d'une petite quantité de matière. Il faut avoir soin aussi d'ajouter l'ammoniaque à la solution chaude du sel de chrome et de maintenir le tout à l'ébullition pendant environ une demi-heure. On évite ainsi une perte de chrome par solubilité de l'oxyde dans l'ammoniaque. Du reste, la précipitation n'est complète que quand le liquide est tout à fait incolore.

Le sulfhydrate d'ammoniaque précipite le sesquioxyde de chrome plus complètement que l'ammoniaque à la température ordinaire. Lorsqu'on a traité une solution d'un sel de chrome par l'ammoniaque, on peut, en ajoutant une petite quantité de sulfhydrate, séparer tout l'oxyde de chrome qui est resté dissous dans l'excès d'ammoniaque. En précipitant le chrome par ce procédé, il faut éviter l'emploi de grandes quantités de sulfhydrate. Lorsque le chrome se trouve dans une solution à l'état d'acide chromique, on peut le réduire par l'hydrogène sulfuré, et cette réduction se fait en quelques instants, même en solution alcaline, si l'on a soin de maintenir le liquide à l'ébullition ainsi que l'a conseillé M. Baubigny. Dans ce cas, le chrome est entièrement précipité à l'état de sesquioxyde.

Dosage à l'état de chromate de baryte et de chromate de plomb.

Si le chrome existe dans une solution à l'état de chromate, on peut le précipiter par un sel de baryte ou par un sel de plomb. Le chromate de baryte devra se former dans une solution neutre non alcaline, et le chromate de plomb dans une solution acidifiée par une petite quantité d'acide acétique.

Méthode de Henri Rose.

Henri Rose a conseillé pour doser le chrome dans un chromate de transformer ce sel en chromate de mercure, de calciner ce dernier composé et de peser le sesquioxyde restant.

On sait que l'on amène les combinaisons renfermant du chrome à l'état de chromate en les calcinant dans un creuset de platine avec un mélange d'azotate et de carbonate de potasse.

Il est donc facile d'appliquer la méthode de Rose à la solution ainsi obtenue, et voici de quelle façon M. Boussingault décrit le détail des opérations relatives au dosage du chrome dans les aciers chromés.

« Lorsque, par sa richesse en chrome, l'alliage n'est pas complètement attaquable par l'acide nitrique ou par l'eau régale, il faut avoir recours à l'action du bisulfate de potasse.

« 1 gramme de ferrochrome est traité par 15 grammes de bisulfate de potasse dans un grand creuset de platine. Voici comment on procède : après avoir liquéfié le sel, on le laisse refroidir jusqu'à ce qu'il soit devenu visqueux, on dépose le métal finement pulvérisé à la surface. On chauffe lentement d'abord, puis on élève ensuite la température lorsque l'effervescence a cessé, et l'on termine par une chauffe au rouge cerise pendant dix minutes. Le creuset étant refroidi, on en détache le culot, qui doit être homogène : la présence de quelques points noirs indiquerait qu'il est resté de l'alliage non attaqué ; dans ce cas, il faut prolonger l'action de la chaleur. L'attaque terminée, le culot blanc verdâtre qu'on obtient est concassé grossièrement et mis en digestion à chaud dans environ 3/4 de litre d'eau distillée, où il se dissout rapidement. On ajoute de l'ammoniaque pour précipiter l'oxyde de fer et l'oxyde de chrome.

« Le liquide, porté à l'ébullition, est maintenu à cette température pendant cinq minutes pour chasser l'excès d'ammoniaque. On verse sur un filtre sans pli ; le précipité recueilli est lavé deux ou trois fois avec de l'eau bouillante. On laisse égoutter, puis, au moyen d'une spatule, on porte les oxydes dans une capsule de platine, où on les mélange avec 8 grammes de nitre et 2 grammes de carbonate de potasse. On dessèche au bain de sable, puis l'on pose la capsule sur un bec Bunsen et l'on calcine au rouge pendant un quart d'heure.

« L'oxyde de chrome est transformé complètement en chromate de potasse ; l'oxyde de fer reste insoluble. On sépare le chromate de potasse en épuisant la matière par l'eau chaude et en jetant sur un filtre. La liqueur filtrée, rendue légè-

rement acide par une addition d'acide acétique, est portée à l'ébullition pendant quelques minutes, filtrée ensuite pour séparer l'oxyde de fer, très divisé, qui passe quelquefois à travers le filtre par suite d'un lavage prolongé. On neutralise exactement par la potasse à l'alcool, et l'on ajoute du nitrate de protoxyde de mercure. Après un repos de quelques heures, on recueille le précipité sur un filtre en papier suédois; il est lavé à l'eau bouillante, séché et calciné dans une capsule de platine tarée. Le résidu de la calcination est formé d'oxyde de chrome d'un beau vert, dont le poids « multiplié par 0,69, donne la quantité de chrome métallique contenu dans 1 gramme d'alliage [Boussingault. *Sur la production et la constitution des aciers chromés. Ann. de ch. et de ph.*, t. XV, p. 91 (5), 1878]. »

La méthode de Rose fournit de très bons résultats à la condition cependant qu'il ne se produise pas de nitrites alcalins, l'acide nitreux en liqueur acide étant un réducteur de l'acide chromique. C'est pour éviter la formation de ces nitrites que Storer [*Proc. of the americ. Acad. of Arts and Sciences*, t. VI, p. 338, 1859] conseille l'emploi d'un mélange d'acide nitrique et de chlorate de potasse pour transformer en chromate l'oxyde de chrome ou ses composés. La transformation en acide chromique est rapide et complète.

M. Baubigny, qui vient de reprendre d'une façon complète l'étude du dosage du chrome à propos de la détermination de l'équivalent de ce corps simple, conseille vivement d'employer le procédé de Storer. « Cette méthode ne présente aucun danger d'explosion, lorsqu'on opère en vase libre, recouvert simplement d'un entonnoir renversé pour parer à quelques petites projections. Pearson recommande un acide marquant 59°B. pour dissoudre l'oxyde de chrome calciné, mais je l'ai souvent dissous avec un acide beaucoup moins fort; et dans le cas où l'on opère sur des combinaisons solubles, le titre de l'acide a peu d'importance; il suffit de régler la source de chaleur suivant l'état de concentration de l'acide, et il n'est jamais utile de dépasser 100 degrés. La présence de l'acide sulfurique où celle de l'acide chlorhydrique libres, en quantité appréciable, peuvent seules apporter quelques troubles, mais je n'ai pas à insister sur les pratiques élémentaires qui permettent de tourner cette difficulté plus apparente que réelle. L'addition de salpêtre la résout avec le concours de l'ébullition [H. Baubigny. *Sur l'oxydation et le dosage du sesquioxyde de chrome. Bulletin de la Soc. chim.*, t. XLI, p. 291, 1884]. »

Et plus loin M. Baubigny ajoute : « Pour la détermination du chrome après élimination des autres oxydes, j'ai préféré à tout autre procédé celui de réduction et de précipitation à chaud par le sulfhydrate d'ammoniaque, parce qu'il est possible en présence des acides sulfurique et chlorhydrique, et parce qu'on peut contrôler facilement la pureté de l'oxyde calciné. De plus, le dosage sous forme de chromate insoluble n'est pas toujours possible. Il faut, en effet, une liqueur presque neutre, non alcaline cependant, ne renfermant pas d'acide sulfurique dans le chromate de baryte. Si l'on veut appliquer la méthode de Rose, précipitation par le nitrate mercureux, la liqueur ne doit contenir ni acide chlorhydrique, ni acide sulfurique, comme dans le cas où l'on opère avec un sel de plomb. Cependant, vu l'insolubilité presque complète du chromate de plomb dans l'acide acétique faible, si l'on doit et si l'on peut opérer la précipitation du chrome à l'état de chromate, j'accorderai toujours la préférence à ce dernier composé. Pour finir, il ne me reste qu'à appeler

l'attention, dans le cas de dosage sous forme de chromate mercureux, sur ce fait qu'on doit éviter la présence des sels ammoniacaux, du nitrate par exemple, puisque l'acide sulfurique et l'acide chlorhydrique excluent l'emploi de cette méthode. J'ai constaté, en effet, qu'avec un excès de ce sel, on peut arriver à ne plus pouvoir précipiter trace de chrome [Baubigny. *Vide supra*, p. 300]. »

Procédé de M. Carnot.

Dans ces dernières années M. Carnot a proposé de doser le chrome à l'état de phosphate de sesquioxyde de chrome et voici comment il conseille d'opérer : « Si l'on soumet à l'ébullition une dissolution d'un sel de chrome faiblement acidifiée, à laquelle on a ajouté un phosphate alcalin et de l'acétate de soude, la totalité du chrome se dépose à l'état de phosphate.

Ce mode de précipitation réussit non seulement avec les sels verts, mais aussi avec les sels violets, chlorures ou sulfates de chrome, et avec les acétates, mais non pas avec les oxalates.

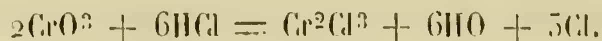
Il convient également bien pour les chromates alcalins ; mais, dans ce cas, l'action de l'acide phosphorique doit être combinée avec celle de l'hyposulfite de soude qui agit comme réducteur énergique.

La dissolution du chromate, à laquelle on a ajouté une suffisante quantité d'acide phosphorique ou de phosphate, puis de l'acétate et enfin de l'hyposulfite de soude, et que l'on a rendue légèrement acide, est soumise à l'ébullition pendant une heure environ : elle laisse déposer tout le chrome réduit à l'état de phosphate avec un peu de soufre provenant de l'hyposulfite.

Le phosphate qui s'est précipité est un hydrate vert répondant à la formule $PhO^5, Cr^2O^3 + 6HO$, lorsqu'il a été séché à 100 degrés. Il peut être lavé avec de l'eau bouillante, dans laquelle il est à peu près insoluble, ou, mieux encore, avec des solutions chaudes d'acétate et ensuite d'azotate d'ammoniaque qui le débarrassent successivement des sels alcalins et de l'acide organique. Par calcination, il devient gris, et sa composition est alors exprimée par la formule $PhO^5Cr^2O^3$; l'oxyde de chrome y figure dans la proportion de 51,86 pour 100.

Dosage du chrome par liqueurs titrées. — Procédé Bunsen.

Enfin, on peut aussi doser le chrome au moyen de liqueurs titrées. Pour déterminer la quantité d'acide chromique que renferme un chromate, Bunsen conseille la méthode volumétrique suivante. Lorsqu'on fait bouillir une solution d'acide chromique avec de l'acide chlorhydrique concentré, il se dégage du chlore : 2 équivalents d'acide chromique produisent 3 équivalents de chlore.



$$2CrO^3 + 6HCl = Cr^2Cl^3 + 6HO + 3Cl.$$

Le chlore est recueilli dans une solution d'iodure de potassium où il met en liberté une quantité équivalente d'iode. Cette solution est alors traitée par un

volume connu de liqueur titrée d'acide sulfureux jusqu'à décoloration complète. On ajoute ensuite une petite quantité d'empois d'amidon et l'on dose l'excès d'acide sulfureux à l'aide d'une liqueur titrée d'iode.

La différence entre le volume de l'acide sulfureux ajouté et celui que l'on a dosé ensuite par l'iode donne le volume de la dissolution titrée d'acide sulfureux qui est intervenu dans la première réaction. On en déduit le poids de l'iode qui avait été mis en liberté par le chlore et par suite le poids de celui-ci.

Procédé de M. Streng.

Les composés renfermant du chrome étant amenés à l'état de chromate de potasse et additionnés d'acide chlorhydrique peuvent être dosés rapidement, au moyen d'une solution titrée de protochlorure d'étain d'après la méthode de M. Streng.

Pour reconnaître la fin de la réaction, on a ajouté préalablement à la liqueur à essayer de l'iodure de potassium et de l'empois d'amidon. Dès qu'il y a un excès de bichromate, de l'iode est mis en liberté, et l'on voit apparaître une coloration bleue. C'est donc une méthode directe.

La solution de chlorure d'étain est titrée au préalable avec une solution type de bichromate de potasse. Ce corps s'obtient facilement pur ; il cristallise à l'état anhydre et on peut le fondre pour le débarrasser de son humidité.

Comme 1 équivalent de bichromate de potasse peut céder en présence de l'acide chlorhydrique 6 équivalents d'oxygène, on prend seulement $4^{gr},916$ de bichromate que l'on dissout dans l'eau, de manière à obtenir une liqueur occupant 1 litre et susceptible de dégager 1/10 d'équivalent d'oxygène.

La solution de protochlorure d'étain se prépare en dissolvant directement l'étain dans l'acide chlorhydrique en excès. On détermine son titre à l'aide du bichromate de potasse au moment de l'utiliser, parce que le protochlorure d'étain s'oxyde peu à peu à l'air. On s'y prend de telle façon que les volumes des solutions de protochlorure et de bichromate qui peuvent réagir l'une sur l'autre d'une façon complète, occupent des volumes sensiblement égaux. Lorsque le protochlorure est convenablement étendu, il ne faut plus y ajouter d'eau, parce que l'air existant en solution dans cette eau oxyderait une partie du protochlorure et diminuerait son titre.

Procédé de MM. F. Jean et H. Pellet.

M. Ferd. Jean et H. Pellet ont donné pour doser l'acide chromique en combinaison et titrer le fer chromé une méthode fondée sur l'emploi de l'eau de baryte et de l'acide sulfurique titré. Nous reproduisons ici le détail de ce procédé, parce que nous estimons qu'il peut rendre de réels services chaque fois que l'on aura à doser dans l'industrie un grand nombre d'échantillons de chromates ou de fer chromé [F. Jean et Pellet. *Dosage du chrome par les liqueurs titrées. Bull. Soc. chim.*, t. XXVII, p. 200].

« Théorie du procédé. — Si à une solution neutre de chromate alcalin, on ajoute de l'eau de baryte, il se forme :

1° Du chromate de baryte insoluble, l'alcali primitivement combiné à l'acide chromique devient libre ;

2° En précipitant l'excès de baryte par l'acide carbonique, faisant bouillir pour insolubiliser le carbonate de baryte et filtrant, la liqueur contient, à l'état de carbonate, tout l'alcali qui était combiné à l'acide chromique ;

3° De la quantité d'acide sulfurique nécessaire pour saturer l'alcali, mis en liberté par la baryte, on peut déduire l'acide chromique correspondant.

Pratique du procédé. — La théorie que nous venons d'indiquer est applicable au dosage du chrome dans un grand nombre de cas.

Les solutions sur lesquelles on veut opérer doivent être exemptes d'acides précipitant par la baryte ou de sels dont la base donne, avec l'acide carbonique, un précipité. Nous prendrons comme exemple le titrage d'un fer chromé.

Le minerai est réduit en poudre et porphyrisé, puis séché. On projette 1 gramme de la matière dans une capsule en argent contenant 12 à 15 grammes de soude pure fondue. On chauffe au rouge pendant 15 à 20 minutes. Lorsque le minerai a été suffisamment pulvérisé, l'attaque est complète dès la première opération. On traite par l'eau, qui laisse un résidu composé spécialement d'oxyde de fer.

Si l'attaque du minerai n'était pas complète, on dissoudrait la partie insoluble de l'acide chlorhydrique, pour séparer l'oxyde de fer du fer chromé non attaqué, et l'on opérerait une seconde fusion du résidu avec 2 ou 3 grammes de soude pure.

Toutes les eaux contenant le chromate alcalin sont réunies et évaporées de manière à former un volume de 440 centimètres cubes. On neutralise, en grande partie, le liquide avec quelques centimètres cubes d'acide chlorhydrique concentré et pur, on laisse une légère alcalinité, ce qu'on reconnaît à la couleur jaune citron que possède la liqueur, on complète alors le volume de 500 centimètres cubes et l'on filtre s'il y a lieu.

Prendre 250 centimètres cubes du liquide filtré, et saturer alors exactement par de l'acide chlorhydrique étendu (50 à 60 grammes par litre). Pour arriver facilement à ce point de neutralisation, on peut opérer suivant une des méthodes ci-après :

1° Mettre dans les 250 centimètres cubes quelques gouttes de tournesol et saturer à l'ébullition avec l'acide chlorhydrique dilué ;

2° On peut aussi verser l'acide jusqu'à ce qu'une goutte du liquide essayé sur un papier de tournesol ou de curcuma indique la neutralité exacte.

A la liqueur neutre, on ajoute 50 centimètres cubes d'une solution de baryte pure, puis de l'eau de Seltz ; on fait bouillir 1/4 d'heure pour chasser l'excès d'acide carbonique. Lorsque la solution est refroidie, on y ajoute de l'eau, de façon à former un volume de 500 centimètres cubes, puis l'on filtre, et sur 200 centimètres cubes du liquide clair on dose le carbonate alcalin à l'aide de l'acide sulfurique titré.

L'acide sulfurique peut avoir un titre quelconque ; cependant, pour faciliter les calculs, nous avons fait usage des liqueurs suivantes :

1° Solution acide contenant 12gr,58 de SO^3HO par litre.

100 centimètres cubes de cet acide correspondant à 0gr,25 de CrO^3KO.

Si nous supposons que dans l'exemple ci-dessus on ait employé 11cc,8 d'acide titré, on aurait le calcul suivant :

a)	10^{cc} SO^3HO titrée.		$= 0^g,25$ CrO^3KO
	$11^{cc},8$.	X	$= 0^g,295$ CrO^3KO
b)	Si 250^{cc} liquide alcalin.		$= 0^g,295$ CrO^3KO
	550^{cc}.	X	$= 0^g,590$ CrO^3KO
c)	Si 250^{cc} de la liqueur chromatée		$= 0^g,590$ CrO^3KO
	550^{cc} (ou 1 gramme du minerai)		$= 1,18$.

100 grammes de minerai essayé, fourniront donc 118 pour 100 de chromate de potasse.

Nous ferons remarquer que la concentration de l'acide que nous venons d'indiquer est telle que le nombre de centimètres cubes de solution acide employée donne tout de suite la proportion de chromate de potasse.

2° Solution acide contenant 16 pour 100 d'acide sulfurique.

L'acide préparé dans cette proportion est tel que le nombre de centimètres cubes d'acide employé, pour les volumes que nous avons indiqués, correspond à la proportion de sesquioxyde de chrome contenu dans 100 grammes de minerai ; mais, comme la sensibilité du procédé pourrait être diminuée par l'emploi d'un acide trop concentré, nous préférons le préparer à raison de 8 grammes par litre.

En opérant dans les conditions ci-dessus mentionnées, le chiffre trouvé sur la burette divisée par 2 donne le poids pour 100 du sesquioxyde de chrome contenu dans la matière normale.

Pour simplifier les calculs, nous employons deux coefficients :

Sesquioxyde de chrome $\times 2,545 =$ chromate de potasse ;
Chromate de potasse $\times 0,3928 =$ sesquioxyde de chrome.

Remarques. — 1° Le volume de chromate de baryte et de carbonate de baryte est très faible, nous nous sommes assuré qu'il n'y avait pas lieu d'en tenir compte ;

2° La soude et l'acide chlorhydrique doivent être exempts d'acide sulfurique, d'acide phosphorique et de sels de chaux. »

3° L'addition de l'acide sulfurique ne doit produire aucun louche ; si cela avait lieu, l'essai serait à recommencer, car l'ébullition n'aurait pas été assez prolongée pour rendre insoluble tout le carbonate de baryte ;

4° La baryte pouvant contenir une certaine quantité d'alcalis, on doit s'assurer de la pureté de cette base avant d'en faire usage et, au besoin, établir la correction à faire pour un certain nombre d'eau de baryte.

Les essais que nous avons faits pour étudier ce procédé de titrage du chrome nous ont donné de bons résultats : sur 39,28 de chrome à l'état de sesquioxyde, nous en avons retrouvé 38,89, et sur 0,346 de bichromate de potasse, 0,345.

Ce procédé est applicable à l'essai des chromates insolubles, lorsqu'ils sont décomposables par la fusion avec les carbonates alcalins. Le chromate de plomb n'étant pas nettement décomposé en carbonate de plomb et en chromate alcalin, et la liqueur alcaline tenant toujours du plomb en solution, notre procédé ne convient pas pour l'essai de ce sel. »

Nous n'avons pas à donner dans cet article les procédés de séparation du chrome des autres métaux. Ces questions seront examinées dans le tome IV de l'*Encyclopédie* qui traite spécialement de l'analyse chimique.

ERRATA

1° Page 214, ligne 39, dernière formule, lire :



$$2(CrO^2Cl) + 2(H^2Cl^2) = Cr^2Cl^3 + 4HO + 5Cl.$$

2° C'est par erreur que nous avons indiqué pages 215, 258 et 259 que le chlore en présence de l'acide chromique fournissait de l'acide chlorochromique.

Lorsque le chlore est bien sec et qu'il ne renferme pas de gaz acide chlorhydrique, son action est nulle sur l'acide chromique pur. Tout ce que nous disons de l'action du chlore sur l'acide chromique doit donc être reporté à l'action de l'acide chlorhydrique. Les expériences faites sur ce sujet ont été publiées aux *Comptes rendus* de l'Académie des sciences, t. XCVIII, p. 1581, 1884.

H. Moissan.

BIBLIOGRAPHIE

Nous donnons ici une double bibliographie du chrome. Nous avons classé tout d'abord les mémoires suivant la date de leur publication, en distribuant les ouvrages d'une même année par ordre alphabétique de nom d'auteur.

Nous avons ensuite donné une bibliographie par ordre alphabétique, espérant que, malgré l'ennui d'une répétition, cette manière de présenter l'historique d'une question faciliterait et simplifierait les recherches.

Autant qu'il nous a été possible, nous avons cité les mémoires originaux, n'indiquant les extraits ou les résumés des journaux que si cette première source nous faisait défaut.

1798.

Vauquelin. Sur une nouvelle substance métallique contenue dans le plomb rouge de Sibérie et qu'on propose d'appeler chrome à cause de la propriété qu'il a de colorer les combinaisons où il entre. *Ann. de ch.* [1], XXV, 21. *Lu à la première classe de l'Institut national, le* 11 *brumaire an* VI (1797).

— Second mémoire sur le métal contenu dans le plomb rouge de Sibérie. *Ann. de ch.* [1], XXV, 194.

1799.

Gmelin. Préparation du chrome métallique. *Ann. de Crell.*, 4e cah., et *Ann. de ch.* [1], XXXI, 275, 1800.

Mussin-Puschin. Sur la mine de plomb rouge de Sibérie. *Ann. de ch.* [1], XXXII, 67, et *Chem. Ann. von Crell.*, 1798.

Tassaert. Chromate de fer de la bastide de la Carrade. *Ann. de ch.* [1], XXXI, 220.

Trommsdorff. Le chrome existe dans quelques fossiles d'Allemagne. *Ann. de ch.* [1], XXXII, 318.

1804.

Godon. Observations pour servir à l'histoire du chrome. Rapport à l'Institut sur un mémoire de M. Godin qui a ce titre. *Ann. de ch.* [1], LIII, 222.

1806.

Laugier. Sur l'existence du chrome dans les pierres météoriques. *Ann. de ch.* [1], LVIII, 261.

1809.

Vauquelin. Sur la meilleure méthode pour décomposer le chromate de fer, obtenir l'oxyde de chrome, préparer l'acide chromique, et sur quelques combinaisons de ce dernier. *Ann. de ch.* [1], LXX, 70.

1811.

Laugier. Du chromate de fer des montagnes ouraliennes en Sibérie. *Ann. de ch.* [1], LXXVIII, 170.

1817.

Laugier. Présence du chrome dans le fer de Sibérie. Expériences propres à confirmer l'opinion émise par des naturalistes sur l'identité d'origine entre le fer de Sibérie et les aérolithes. *Ann. de ch. et de ph.* [2], IV, 363.

1820.

Lassaigne. Note sur la combinaison du chrome avec le soufre, et nouveau procédé pour préparer son oxyde. *Ann. de ch. et de ph.* [2], XIV, 299.

— De l'application du chromate de plomb sur la soie, la laine, le lin et le coton. *Ann. de ch. et de ph.* [2], XV, 76.

1821.

Berthier. Sur l'application du chromate de plomb sur les étoffes. *Ann. de ch. et de ph.* [2], XVI, 442.

— Des alliages du chrome avec le fer et avec l'acier. *Ann. de ch. et de ph.* [2], XVII, 55.

Gay-Lussac. Sur la combinaison de l'acide chromique avec l'acide sulfurique, et sur la conversion de l'alcool en éther sulfurique par un procédé nouveau. *Ann. de ch. et de ph.* [2], XVI, 102.

Grouvelle. Sur quelques composés du chrome et sur plusieurs combinaisons dans lesquelles un des éléments n'entre que pour une très petite portion. *Ann. de ch. et de ph.* [2], XVII, 349.

1831.

Liebig. Sur l'extraction du chrome métallique. *Ann. de ch. et de ph.* [2], XLVII, 110.

— Sur la préparation du chrome métallique. *Ann. de ch. et de ph.* [2], XLVIII, 297.

1836.

Malaguti. Sur le pink-color fabriqué par les Anglais et sur une coloration extraordinaire de l'acide stannique par l'oxyde de chrome. *Ann. de ch. et de ph.* [2], LXI, 433.

Regnault (V.). Action de la vapeur d'eau sur le chrome et le sulfure de chrome. *Ann. de ch. et de ph.* [2], LXII, 357 et 381.

Rose (H.). Des combinaisons du chrome avec le fluor et le chlore. *Ann. de ch. et de ph.* [2], LXI, 94.

1837.

Walter. Sur le bichromate de perchlorure de chrome (Acide chlorochromique). *Ann. de ch. et de ph.* [2], LXVI, 387, et *Comptes rendus*, V, 753.

1843.

Loëvel. Recherches sur le chrome et ses combinaisons. *Comptes rendus*, XVI, 842.

Malaguti et Sarzeau. Action de l'ammoniaque liquide sur plusieurs chromates du groupe magnésien. *Ann. de ch. et de ph.* [3], IX, 431, et *Comptes rendus*, XVII, 977.

Malaguti. Recherches sur de nouveaux acides organiques contenant du chrome. *Comptes rendus*, XVI, 456.

1844.

FREMY. Recherches sur les acides métalliques (Oxyde de chrome). *Ann. de ch. et de ph.* [3], XII, 457.
KOPP. Note sur le sulfate chromique. *Comptes rendus*, XVIII, 1156.
PÉLIGOT. Recherches sur le chrome. *Ann. de ch. et de ph.* [3], XII, 528, et *Comptes rendus*, XIX, 734.
— Sur un nouvel oxyde de chrome. *Comptes rendus*, XIX, 609.

1845.

BARRESWIL. Sur l'insolubilité du sesquichlorure de chrome. *Comptes rendus*, XX, 1366.
LOEVEL. Observations sur quelques sels de chrome. *Ann. de ch. et de ph.* [3], XIV, 244, et *Comptes rendus*, XX, 1364.
— Note sur les chlorures de chrome. *Ann. de ch. et de ph.* [3], XV, 47, et *Comptes rendus*, XX, 1191.
PÉLIGOT. Sur la composition du sesquichlorure de chrome. *Ann. de ch. et ph.* [3], XIV, 239, et *Comptes rendus*, XX, 1187.
PELOUZE. Note sur le sesquichlorure de chrome. *Ann. de ch. et de ph.* [3], XIV, 247, et *Comptes rendus*, XX, 1323.

1846.

BARRESWIL. Mémoire sur un nouveau composé oxygéné du chrome. *Comptes rendus*, XXIII, 611.
MILLON. Recherches sur le mercure et les constitutions salines. (Chromate de bioxyde de mercure). *Ann. de ch. et de ph.* [3], XVIII, 364, et *Comptes rendus*, XXXIX, 742.
PÉLIGOT. Sur les chlorures de chrome. *Ann. de ch. et de ph.* [3], XVI, 294.

1847.

BARRESWIL (Ch.). Mémoire sur un nouveau composé oxygéné du chrome. *Ann. de ch et de ph.* [3], XX, 364, et *Comptes rendus*, XVI, 1085.
JACQUELAIN. Etudes sur la réaction de l'acide sulfurique sur le bichromate de potasse. Étude sur l'alun de chrome. *Comptes rendus*, XXIV, 439.
— Analyse du sesquichlorure de chrome pur, détermination de l'équivalent du chrome; étude et discussion des propriétés du sesquichlorure de chrome pur. *Comptes rendus*, XXIV, 679.
— Procédé de fabrication économique du bichromate de potasse, des chromates de plomb et du bichromate de chaux. *Comptes rendus*, XXV, 504.

1848.

FREMY. Recherches sur les hydrates (Hydrate de chrome). *Ann. de ch. et de ph.* [3], XXIII, 385.

1850.

LEFORT. Recherches sur le chrome. *Comptes rendus*, XXX, 146.

1851.

ALVEIRO-REYNOSO. Oxydation du sesquichlorure de chrome par le permanganate de potasse. *Ann. de ch. et de ph.* [3], XXXIII, 324.
BÉCOURT et CHEVALIER. Sur les accidents qui attaquent les ouvriers employés à la préparation du chromate de potasse. *Comptes rendus*, XXXIII, 374.
EBELMEN. Chromites de manganèse et de zinc. *Ann. de ch. et de ph.* [3], XXXIII, 44 et 45.

Pelouze. Observations sur la chaux et sur deux nouvelles combinaisons de cette base avec les sesquioxydes de fer et de chrome (Préparation et composition du chromite de chaux.) *Ann. de ch. et de ph.* [3], XXXIII, 9.

1853.

Sainte-Claire Deville (H.). Séparation du chrome d'avec l'alumine et ses isomorphes. *Ann. de ch. et de ph.* [3], XXXVIII, 18.

1854.

Bunsen. Méthode volumétrique (Dosage de l'acide chromique). *Ann. der Chem. und Phar.*, X, 265, et *Ann. de ch. et de ph.* [3], XLI, 346.

— Préparation du chrome métallique par l'électrolyse du sesquichlorure. *Pogg. Ann.*, XCI, 619, et *Ann. de ch. et de ph.* [3], XLI, 354.

Loewel (H.). Sur l'action que le zinc et le fer exercent sur les dissolutions des sels de sesquioxyde de chrome. *Ann. de ch. et de ph.* [3], XL, 42.

1855.

Lœwel. Phénomènes de sursaturation que présente l'alun de chrome; ses modifications, cristallisable et incristallisable, et sa stabilité. *Ann. de ch. et de ph.* [3], XLIV, 313.

Lotz. Tungstate de chrome. *Ann. der Chem. und Phar.*, nouvelle série, XV, 257, et *Ann. de ch. et de ph.* [3], XLIII, 250.

1856.

Chancel. Sur quelques réactions nouvelles de l'oxyde de chrome. *Comptes rendus*, XLIII, 927.

Sainte-Claire Deville (H.). Mémoire sur la production des températures très élevées (Chrome). *Ann. de ch. et de ph.* [3], XLVI, 182.

Langlois. Nouvelles expériences relatives à l'action de l'acide carbonique sur le sesquioxyde de chrome. *Ann. de ch. et de ph.* [3], XLVIII, 507.

1857.

Sainte-Claire Deville (H.). Méthodes générales de préparation des corps simples et en particulier du chrome et du manganèse. *Comptes rendus*, XLIV, 673.

— Sesquifluorure de chrome; préparation, propriétés. *Ann. de ch. et de ph.* [3], XLIX, 79.

Droege. Sur un chromate de cuivre cristallisé. *Ann. der Chem. und Phar.*, CI, 39, et *Ann. de ch. et de ph.* [3], L, 484.

Fremy. Sur les propriétés du chrome, et en général sur les métaux de la famille du fer. *Comptes rendus*, XLIV, 632.

Malaguti. Décomposition, par le carbonate de soude, des chromates de baryte et d'argent. *Ann. de ch. et de ph.* [3], LI, 336.

Pisani. Sur quelques réactions des sels de chrome, de nickel et de cobalt. *Comptes rendus*, XLV, 349.

1858.

Fremy. Recherches sur les sels de chrome. *Comptes rendus*, XLVII, 883.

Landois. Gisement de minerais de chrome et de cobalt en Vendée. *Comptes rendus*, XLVII, 27.

Verdet. Pouvoir rotatoire magnétique des combinaisons chromées. *Ann. de ch. et de ph.* [3], LII, 154.

Woehler. Note sur une combinaison cristallisée du chrome et d'aluminium. *Ann. de ch. et de ph.* [3], LIII, 418.

1859.

BÉCHAMP. Sur quelques phénomènes de statique chimique (Combinaisons du sesquichlorure de chrome avec les hydrates de chrome et de fer). *Ann. de ch. et de ph.* [3], LVI, 308.

— Sur quelques oxychlorures nouveaux (Sesquichlorure de fer oxychromique). *Ann. de ch. et de ph.* [3], LVII, 296.

SALVÉTAT. Sur un nouvel oxyde de chrome hydraté. *Comptes rendus*, XLVIII, 295.

STORER. Sur le sesquioxyde de chrome. *Proc. of the Amer. Acad. of arts and Sciences.*

WOEHLER. Observations sur le chrome (Préparation du chrome, oxyde magnétique). *Ann. de ch. et de ph.* [3], LVI, 501.

1860.

BUFF. Sur l'électrolyse du bichromate de potasse. *Ann. de ch. et de ph.* [3], LIX, 125.

1861.

PERSOZ. Études des oxydes salins et en particulier de ceux auxquels donne naissance l'oxyde chromique en s'unissant aux oxydes électro-positifs. *Comptes rendus*, LIII, 69.

PHIPSON. Note sur un nouveau sulfure de chrome. *Comptes rendus*, LIII, 377.

POITEVIN. Action de la lumière sur la gélatine bichromatée. *Ann. de ch. et de ph.* [3], LXII, 192.

SCHIFF (H.) Préparations du chromate de sesquioxyde de chrome. *Ann. der Chem. und Pharm.*, CXX, 207.

1862.

CLÈVE. Sur les sels chromammoniques. *Journal für prakt. Chem.*, LXXXVI, 47.

GRAHAM. Oxyde de chrome soluble obtenu par la dialyse. *Ann. de ch. et de ph.* [3], LXV, 184.

SCHIFF (H.). Sur les combinaisons polyacides de la chimie inorganique (Sulfate basique, benzoate de chrome). *Ann. de ch. et de ph.* [3], LXVI, 129 et 141.

1863.

GRANDEAU. Sur la présence du rubidium et du cœsium dans les eaux naturelles, les minéraux et les végétaux (Chromate de rubidium). *Ann. de ch. et de ph.* [3], LXVII, 227.

1864.

STRENG. Sur le bichromate de fluorure de potassium. *Ann. der Chem. und Phar.*, XXXIX, 225, et *Bull. de la Soc. chim.*, I, 348.

1865.

DULLO. Sur la préparation du jaune de chrome. *Bull. de la Soc. chim. de Paris*, IV, 409.

PELOUZE. Aventurine à base de chrome. *Ann. de ch. et de ph.* [4], VI, 465, et *Comptes rendus*, LXI, 613.

RUBE. Sur le dosage volumétrique des chromates. *Journal für prakt. Chem.*, XCV, 53, 1865, n° 9, et *Bull. de la Soc. chim. de Paris*, IV, 361.

SCHEURER-KESTNER. Sur le vert Guignet. *Bull. de la Soc. chim.* III, 23 et 803.

TERREIL. Procédé pour constater des traces de chrome dans les fers, les fontes, les aciers et les minerais. *Bull. de la Soc. chim.*, III, 30.

WILLM. Recherches sur le thallium (Chromate de thallium; chromate neutre, bichromate, trichromate). *Ann. de ch. et de ph.* [4], V, 59.

1866.

Berthelot. Réaction du sulfate de protoxyde de chrome sur l'acétylène. *Bull. de la Soc. chim.*, V, 182.

Kletzniski. Préparation du chromate neutre de potasse, exempt de chlorure. *Dingler's polyt. Journal*, CLXXX, 407, et *Bull. de la Soc. chim.*, VI, 427.

1867.

Guardabani. Application du chromate de mercure à la photographie. *Bull. de la Soc. chim.*, VIII, 465.

1868.

Meyer. Sur les chromates d'indium. *Zeitsch. für Chem.*, IV, 429.

Schutzenberger. Sur un nouvel acétate de chrome. *Comptes rendus*, LXVI, 814.

1869.

Biéler. Sur un chromate de zinc ammonical. *Ann. der Chem. und Phar.*, CLI, 225, et *Bull. de la Soc. chim.*, XIII, 155.

Clouet. Méthode d'analyse des chromites de fer, leur formation artificielle; remarques sur leur composition. *Ann. de ch. et de ph.* [4], XVI, 90, 95, 99, 100.

Freese. Recherches sur les chromates. *Deutsche chem. Gesell.*, II, 476 n° 15, et *Bull. de la Soc. chim.*, XIII, 551.

Langlilin. Préparation du chrome métallique. *Sill. Amer. Journal*, juillet 1868. *Zeitsch. für Chem.*, nouvelle série, V, 115, et *Bull. de la Soc. chim.*, XII, 255.

Pearsan. Dosage du chrome à l'état de chromate de baryum. *Sill. Amer. Journal* [2], XLVIII, 198, et *Bull. de la Soc. chim.*, XIII, 556.

Péligot. Sur la composition des fers chromés. *Ann. de ch. et de ph.* [4], XVI, 100.

Philippona et Pruessen. Sur des chromates basiques de zinc. *Ann. der Chem. und Phar.*, CXLIX, 92, et *Bull. de la Soc. chim.*, XII, 152.

Schoenn. Oxyde de chrome et de fer chromé. *Zeitsch. für analyt. Chem.*, VIII, 380 et *Bull. de la Soc. chim.*, XIV, 47.

Thalen. Longueurs d'onde des raies brillantes du chrome. *Ann. de ch. et de ph.* [4], XVIII, 255.

Tharpe. Sur la densité et le point d'ébullition de l'anhydride chlorochromique. *Ann. der Chem. und Phar.*, CXLIX, 161, et *Bull. de la Soc. chim.*, XII, 256.

1870.

Blüdget-Brittron. Dosage rapide du chrome et du fer dans les fers chromés. *Chem. news*, XXI, 266, et *Bull. de la Soc. chim.*, XIV, 545.

Freese. Recherches sur les chromates. *Pogg. Ann.*, CXL, 242, et *Bull. de la Soc. chim.*, XIV, 200.

Popp. Sur le chromate de chrome. *Ann. der Chem. und Pharm.*, CLVI, 190.

1871.

Darmstadter. Nitrodichromate et nitrotrichromate de potassium. *Deutsche chem. Gesell.*, IV, 117.

Guyot. Sur l'iodochromate de potasse. *Comptes rendus*, LXXIII, 46.

Heintze (J.). Sur quelques combinaisons du chrome. *Journal für prakt. Chem.*, nouvelle série, IV, 58, et 212, n°s 12 et 15, et *Bull. de la Soc. chim.*, XV-XVI.

Thorpe (E.). Sur un oxychlorure de chrome décrit par Zettnow. *Pogg. Ann.*, CXLIV, 329, n° 10, et *Bull. de la Soc. chim.*, XV-XVI, 251.

ZETTNOW (E.). Préparation et densité de l'acide chromique. *Pogg. Ann.* CXLIII, 468 et 474, n° 7, et *Bull. de la Soc. chim.*, XV-XVI, 250.
— Préparation du chrome cristallisé. *Pogg. Ann.*, CXLIII, 477, n° 7, et *Bull. de la Soc. chim.*, XV-XVI, 251.

1872.

ATTERBERG. Chromate de molybdène bromé. *Bull. de la Soc. chim.*, XVIII, 21.
CLARK. Sur le dosage du chrome dans le fer chromé. *Chem. news*, XXIV, 504, et *Bull. de la Soc. chim.*, XVII, 57.
CLÈVE et HOEGLUND. Chromate d'yttrium. *Bull. de la Soc. chim.*, XVIII, 290.
COPPET (DE). Points de congélation des solutions aqueuses du chromate de potasse. *Ann. de ch. et de ph.* [4], XXV, 536.
FRANZ. Densités des solutions d'alun de chrome. *Journal für prakt. Chem.* [2], V, 274.
MICHAELIS. Chromate acide de potassium, action du chlorure de phosphore. *Journal für prakt. Chem.*, nouvelle série, IV, 449, et *Bull. de la Soc. chim.*, XVII, 205.
MOHR. Action de l'acide carbonique sur le chromate neutre de potasse. *Zeitsch. für analyt. Chem.*, 278.
ROSENSTIEHL. Action du bichromate de potasse sur l'aniline et la toluidine. *Ann. de ch. et de ph.* [4], XXVI, 246.
TAMM. Sur le dosage du chrome dans le fer chromé. *Chem. news*, XXIV, 505, et *Bull. de la Soc. chim.*, XVII, 57.
TOMMASI. Sur une combinaison de bioxyde de chrome et de bichromate de potasse, dichromate kalichromique. *Comptes rendus*, LXXIV, 987, et *Soc. ch.* XVII, 396.
ZETTNOW. Sur le chromate de baryte. *Pogg. Ann.*, CXLV, 167, et *Bull. de la Soc. chim.*, XVII, 208.

1873.

ATTERBERG. Chromate de glucinium. *Bull. de la Soc. chim.*, XIX, 498.
CORLILLE et STEPHENSON. Fabrication du chromate de potasse ou de soude. *Bull. de la Soc. chim.* XIX, 575.
DUVILLIERS. Action de l'acide nitrique sur le chromate de plomb, et dosage du sulfate de plomb contenu dans les chromates de plomb. *Ann. de ch. et de ph.* [4], XXX, 204 et 212, et *Comptes rendus*, LXXVI, 1352.
GUÉTAT aîné. Utilisation et régénération des bains de chromate ayant servi à la teinture ou à l'impression. *Bull. de la Soc. chim.*, XIX, 573.
KLETZNISKY. Sur la siderine ou chromate ferrique basique. *Phar. Central.*, XIII, 339, et *Bull. de la Soc. chim.*, XIX, 182.
LIELEGG. Préraration de l'alun de chrome. *Dingler's polyt. Journal*, CCVII, 321, et *Bull. de la Soc. chim.*, XX, 79.
SCHMIDT. Sur le chromate de nickel. *Ann. der Chem. und Phar.*, CLXVI, 19.
WOLCOTT-GIBBS. Dosage du chrome et sa séparation de l'urane. *Sill. Amer. Journal* [3], V, 110, et *Bull. de la Soc. chim.*, XX, 175.

1874.

GUYARD (A.). Présence de l'acide chromique dans les nitres du Pérou. *Bull. de la Soc. chim.*, XXII, 60.
HINTZ. Sur le dioxyde de chrome. *Ann. der Chem. und Phar.*, CLXIX, 367, et *Bull. de la Soc. chim.*, XXI, 180.
JACQUEMIN (E.). De la combinaison directe de l'acide chromique avec la laine et la soie, et de ses applications à la teinture et à l'analyse des vins. *Comptes rendus*, LXXIX, 523.
MAC-YVOR. Action de l'iode sur l'anhydride chlorochromique. *Chem. news*, XXVIII, 138, et *Bull. de la Soc. chim.*, XXI, 176.

1875.

ETARD. Sur quelques réactions des sels de chrome. *Comptes rendus*, LXXX, 1306.

PRINVAULT. Rouge de chrome ou rouge de Perse préparé par voie humide. *Bull. de la Soc. ind. de Rouen*, 1875, 518, et *Bull. de la Soc. chim. de Paris*, XXVI, 252.

1877.

DITTE (A.). Séparation du fer du chrome et de l'uranium. *Ann. de ch. et de ph.* [5], XII 155, *Comptes rendus*, LXXXV, 281.

DITMAR. Essais des minerais de chrome. *Iron*, 1876, 151, et *Soc. ch.*, XXVII, 474.

ETARD (A.). Action de l'acide chlorochromique sur les matières organiques. *Comptes rendus*, LXXXIV, 127, *Soc. ch.*, XXVII, 249.

— Formation des quinones au moyen de l'acide chlorochromique. *Comptes rendus*, LXXXIV, 591.

— Sur les sels de sesquioxyde de chrome. *Comptes rendus*, LXXXIV, 1089.

— Recherches sur les chromates. *Comptes rendus*, LXXXV, 442, *Soc ch.*, XXX, 246.

— Sulfate de chrome correspondant au sulfate d'alumine à 18 molécules d'eau. *Soc. ch.*, XXVII, 482.

FAIRLEY (T.). Recherches sur les peroxydes (Acide perchromique). *Chem. news*, XXXIII, 257, et *Soc. ch.*, XXVII, 111.

GERBER. Sur une réaction générale permettant d'obtenir des composés analogues au fer chromé. *Soc. ch.*, XXVII, 435.

HALLER (A.). Action de l'acide chlorochromique sur l'anthracène. *Comptes rendus*, LXXXIV, 558 et 705.

JEAN (F.) et PELLET (H.). Dosage du chrome par les liqueurs titrées. *Soc. ch.*, XXVII, 200.

KAYSER. Sur l'attaque du fer chromé. *Zeitschr. für analyt. Chem*, XVI, 187, et *Soc. ch.*, XXVIII, 157.

MOHR (F.). Sur quelques décompositions d'apparence anormale, produites par l'acide carbonique. (Chromate neutre de potassium). *Liebig's Ann. der Chem.*, CLXXXV, 286, et *Soc. ch.*, XXVIII, 257.

MUIR (P). Sur les chromates de bismuth. *Journal chem. Soc.*, I, 24 et 645.

NILSON (L. F.). Sur quelques chloroplatinates. *Ofversigt of K. Sv. Vetensk. Akad. Forhandlinguar*, 1876, n° 7, et *Soc. ch.*, XXVII, 208.

— Sur les chloroplatinites. *Ofversigt of K. Sv. Vetensk. Akad. Forhandlinguar*, 1876, n° 7, 11, et *Soc. ch.*, XXVII, 210.

— Sur les platinonitrites (Diplatinonitrite de chrome). *Ofversigt of K. Sv. Vetensk. Akad. Forhandlinguar*, 1876, n° 7, 23, et *Soc. ch.*, XXVII, 246.

SERGIUS-KERN. De l'action du magnésium sur quelques sels métalliques (Sur les chromates). *Chem. news*, XXXIII, 236, et *Soc. ch.*, XXVII, 5.

STORCK et DE CONINCK. Jaunes au chromate de plomb par vaporisation, obtenus au moyen du chlorate de chaux. *Monit. de la teint.*, 1877, 50. Extrait du *Bull. de la Soc. ind. de Mulhouse*, et *Soc. ch.*, XXVIII, 92.

TERREIL (A.). Des métaux qui accompagnent le fer. *Soc. ch.*, XXVII, 550.

1878.

BONG (G.). Sur un bleu au chrome. *Soc. ch.*, XXIX, 201.

BOUSSINGAULT. Sur la production, la constitution et les propriétés des aciers chromés. *Ann. de ch. et de ph.* [5], XV, 91, *Comptes rendus*, LXXXVII, 1303, et *Bull. de la Soc. ch.*, XXXII, 667.

DITTE (A.). Note sur la séparation du chrome et de l'uranium. *Comptes rendus*, LXXXV, 281, et *Soc. ch.*, XXX, 414.

DUPUY (A.). Sur les propriétés réductives du chlorure chromeux. *Soc. ch.*, XXX, 569, et *Bull. de la Soc. ind. de Mulhouse*, XLVIII, 958.

ETARD (A.). Sulfate de sesquioxyde de chrome et d'alumine. *Comptes rendus*, LXXXV, 1399.

GRAWITZ (S.). Action des sels de chrome sur les sels d'aniline en présence des chlorates. *Comptes rendus*, LXXXVII, 844.

HALLER (A.). Action de l'acide chlorochromique sur l'anthracène. *Comptes rendus*, LXXXIV, 558, et *Soc. ch.*, XXIX, 65.

MORGES (F.). Recherches thermiques sur les chromates. *Comptes rendus*, LXXXVI, 1445.

MORGES (F.). Recherches thermiques sur les chromates. *Comptes rendus*, LXXXVII, 15.

ROSENFIELD. Sur la préparation du chromate basique de plomb. *Journal für prakt. Chem.* (2), XV, 259.

WITZ (G.). Inertie des dérivés du chrome, comparée à l'action du vanadium sur les sels d'aniline en présence des chlorates dans l'impression en noir d'aniline. *Comptes rendus*, LXXXVII, 1087.

1879.

BOURGEOIS (L.). Sur la production du chromate de baryte cristallisé. *Comptes rendus*, LXXXVIII, 582, et *Soc. ch.*, XXXI, 243.

GRAWITZ (S.). Action des sels de chrome sur les sels d'aniline en présence des chlorates. *Comptes rendus*, LXXXVII, 844, et *Soc. ch.* XXXII, 456.

— Sur la génération du noir d'aniline par les chromates en présence des chlorates. *Comptes rendus*, LXXXVIII, 389.

HENSGEN (C.). Sur le chromate de fer et de potassium. *Deutsche chem. Gesell.*, année 1879, 1300 et 1656, et *Soc. ch.*, XXXIV, 48.

MOISSAN (H.). Sur les amalgames de chrome, de manganèse, de fer, de cobalt, de nickel, et sur un nouveau procédé de préparation du chrome métallique. *Comptes rendus*, LXXXVIII, 180, et *Soc. ch.* XXXI, 149.

TAPPEIMIER (H.). Action du chromate de potassium et de l'acide sulfurique sur l'acide cholalique. *Liebig's Ann. der Chem.*, CXCIV, 211, et *Soc. ch.*, XXXII, 547.

VARENNE. Sur une combinaison de l'acide chromique avec le fluorure de potassium. *Comptes rendus*, LXXXIX, 358.

1880.

DONATH (E.). Sur a recherche des chromates et de l'acide chromique existant en solution. *Zeitsch. für analyt. Chem.*, XVIII, 78, et *Soc. ch.*, XXXIV, 119.

GALIPPE. Note sur l'introduction du chromate neutre de plomb dans les patisseries, pour leur communiquer une coloration jaune dorée. *Journal de phar. et de ch.* [5], I, 149.

HEINTZ. Sur chromates de triacétonamine. *Liebig's Ann. der Chem.*, CXCVII, 87, et *Soc. ch.*, XXXIV, 359.

HENSGEN (C.). Sur de nouveaux chromates doubles de fer et de potassium, de fer et d'ammonium. *Deutsche chem. Gesell.*, XII, 1300 et 1656, et *Soc. ch.*, XXXIV, 48.

MENGEOT (A.). Production des cristaux de sesquichlorure de chrome de couleur verte persistante. *Comptes rendus*, XCI, 589.

MOISSAN (H.). Sur les sulfures et les séléniures de chrome. *Comptes rendus*, XC, 817.

— Action du chlore sur le sesquioxyde de chrome. *Comptes rendus*, XC, 1357.

SCHOEFFET (R.). Dosage du chrome et du tungstène dans l'acier et dans leurs alliages avec le fer. *Deutsche chem. Gesell.*, XII, 1863, et *Soc. ch.*, XXXIV, 616.

SCHULERUD (L.). Sur les chromates et les dichromates. *Journal für prakt. Chem.* [2], XIX, 30, et *Soc. ch.*, XXXIII, 116.

VARENNE (L.). Sur une combinaison de l'acide chromique avec le fluorure de potassium. *Comptes rendus*, LXXXIX, 358, et *Soc. ch.*, XXXIV, 471.

— Action de l'acide fluorhydrique sur le bichromate d'ammoniaque. *Comptes rendus*, XCI, 989.

WILM (Th.). Sur le dosage du chrome. *Deutsche chem. Gesell.*, XII, 2223, et *Soc. ch.*, XXXIV, 549.

1881.

ARNOLD (J. O.). Sur le dosage du chrome dans le fer et dans l'acier. *Chem. news*, XLII, 285, et *Soc. ch.*, XXXVI, 260.

CARNOT (Ad.). Séparation et dosage de l'alumine et des oxydes de fer et de chrome. *Comptes rendus*, XCIII, 154.

CHRISTENSEN (O. T.). Étude sur les combinaisons ammoniochromiques. *Journal für prakt. Chem.* [2], XXIII, 26, 54; XXIV, 74, 92, *Soc. ch.*, XXXVI, 515 et 516.

— Préparation du chlorure chloropurpuréochromique. *Journal für prakt. Chem.* [2], XXIII, 54, 58, et *Soc. ch.*, XXXVI, 516.

CLARK (F. W.) et KEBLER. Sur l'oxalate de chrome et de baryum. *Deutsche chem. Gesell.*, XIV, 36, et *Soc. ch.*, XXXVI, 441.

DOUGLAS (T.). Sur une couleur verte dérivée du chromate de baryum. *Chem. news*, XL, 59, et *Soc. ch.*, XXXV, 46.

ÉTARD. Recherches sur le rôle oxydant de l'acide chlorochromique. *Ann. de ch. et de ph.* [5], XXII, 218.

GRÖGER. Sur les combinaisons sulfurées du chrome. *Monats. für Chem.*, I, 242, et *Soc. ch.*, XXXV, 18.

LAWRENCE-SMITH. Nodule de chromite dans l'intérieur du fer météorique de Cohahuila (Mexique) (Météorite de Butcher). *Comptes rendus*, XCII, 991.

MOISSAN (H.). Sur la préparation et les propriétés du protochlorure de chrome et du sulfate de protoxyde de chrome. *Comptes rendus*, XCII, 792.

— Sur le protobromure et le protoiodure de chrome, et sur l'oxalate de protoxyde de chrome. *Comptes rendus*, XCII, 1051.

— Sur le chromocyanure de potassium. *Comptes rendus*, XCIII, 1079.

POLIS (A.). Sur l'alun cubique et la constitution cristalline de l'alun de chrome. *Deutsche chem. Gesell.*, XIII, 360, et *Soc. ch.*, XXXV, 69.

PRÆTORIUS (G.). Sur les sels de l'acide chlorochromique. *Liebig's Ann. der Chem.*, CCI, 1 à 41, et *Soc. ch.*, XXXV, 20.

ROSENFELD (Max). Non-existence du chromate cupropotassique. *Deutsche chem. Gesell.*, XIII, 1469, et *Soc. ch.*, XXXVI, 27.

VARENNE. Sur un hydrate de bromure chromique. *Comptes rendus*, XCIII, 727.

— Sur l'action des hydracides sur les chromates alcalins. *Comptes rendus*, XCIII, 728.

— Minerais de chrome de Californie. *Journal of the Soc. of Arts*, et *Journal de phar. et de ch.* [5], III, 180.

1882.

CARNOT (Ad.) Sur le phosphate de chrome et son utilisation dans l'analyse chimique et dans l'industrie. *Comptes rendus*, XCIV, 1313, et *Soc. ch.*, XXXVII, 482.

CLARKE (F. W.) et STREAN. Sur quelques sels de chrome et de mercure. *Chem. news*, XIV, 61, et *Soc. ch.*, XXXVII, 399.

DONATH (Ed.). Dosage volumétrique du chrome et du manganèse à côté de l'oxyde ferrique et de l'alumine. *Deutsche chem. Gesell.*, XIV, 982, et *Soc. ch.*, XXXVII, 92.

JŒRGENSEN (S. M.). Sur les combinaisons ammoniochromiques. *Journal für prakt. Chem.*, XXV, 321, 341, 398, 409 ; XXXV, 83, 91, *Soc. ch.*, XXXVII, 551 et 553 ; XXXVIII, 267, 270, 271, 273.

MORSE (H. N.). Sur le dosage du chrome dans les minerais de fer chromé. *Chem. news*, XLIV, 43, *Soc. ch.*, XXXVII, 335, *Journal de phar.*, VIII, 159.

PRUD'HOMME (M.). Sur l'acide chromique et les chromates. *Soc. ch.*, XXXVII, 194.

TREADWELL (F. P.). Sur le dosage du chrome. *Deutsche chem. Gesell.*, XV, 1392 et *Soc. ch.*, XXXVIII ,526.

1883.

BERTHELOT. Recherches sur les chromates. *Comptes rendus*, XCVI, 399, et *Journal de phar. et de ch.* [5], VII, 406.

LACASSAGNE. Double cas d'empoisonnement par l'acide chromique. *Journal de phar. et de ch.* [5], VIII, 492.

MOISSAN. (H.). Sur la coloration bleue obtenue par l'action de l'acide chromique sur l'eau oxygénée. *Comptes rendus*, XCVII, 96.

VULPIAN. Sur l'action toxique et sur l'emploi thérapeutique du bichromate de potasse. *Journal de phar. et de ch.* [5], VIII, 215 et 321.

BIBLIOGRAPHIE PAR ORDRE ALPHABÉTIQUE

A

ALVARO-REYNOSO. Oxydation du sesquichlorure de chrome par le permanganate de potasse. *Ann. de ch. et de ph.* [3], XXXIII, 324, (1851).

ARNOLD. Sur le dosage du chrome dans le fer et dans l'acier. *Chem. news.*, LXII, 285, et *Bull. de la Soc. chim.*, XXXVI, 260, (1881).

ATTERBERG. Chromate de molybdène bromé. *Thèse pour le doctorat*, et *Bull. de la Soc. chim.*, XVIII, 21, (1872).

— Chromate de glucinium. *Bull. de la Soc. chim.*, XIX, 498, (1873).

B

BARRESWILL. Lettre sur un nouvel acide oxygéné du chrome. *Comptes rendus*, XVI, 1085, 1843.

— Sur l'insolubilité du sesquichlorure de chrome. *Comptes rendus*, XX, 1366, (1845).

— Mémoire sur un nouveau composé oxygéné du chrome. *Ann. de ch. et de ph.* [3], XX, 364, et *Comptes rendus*, XXIII, 611, (1846).

BÉCHAMP. Sur quelques phénomènes de statique chimique (Combinaison du sesquichlorure de chrome avec les hydrates de chrome et de fer). *Ann. de ch. et de ph.* [3], LVI, 308, (1859).

— Sur quelques oxychlorures nouveaux (Sesquichlorure de fer oxychromique). *Ann. de ch. et de ph.* [3], LVII, 296, (1859).

BÉCOURT et CHEVALLIER. Sur les accidents qui attaquent les ouvriers employés à la préparation du chromate de potasse. *Comptes rendus*, XXXIII, 374, (1851).

BERTHELOT. Réaction du sulfate de protoxyde de chrome sur l'acétylène. *Bull. de la Soc. chim.*, V, 182, (1866).

— Recherches sur les chromates. *Comptes rendus*, XCVI, 399, et *Journal de phar. et de ch.* [5], VII, 406, (1883).

BERTHIER. Sur l'application du chromate de plomb sur les étoffes. *Ann. de ch. et de ph.* [2], XVI, 442, (1821).

— Des alliages du chrome avec le fer et l'acier. *Ann. de ch. et de ph.* [2], XVII, 55, (1821).

BIÉLER. Sur un chromate de zinc ammoniacal. *Ann. der Chem. und Phar.*, CLI, 223, et *Bull. de la Soc. chim.*, XIII, 133, (1869).

BLUDGET-BRITTON. Dosage rapide du chrome dans le fer et dans les fers chromés. *Chem. news.* XXI, 266, et *Bull. de la Soc. chim.*, XIV, 345, (1870).

BONG (G.) Sur un bleu au chrome. *Bull. de la Soc. chim.*, XXIX, 201, (1878).

BOURGEOIS. Sur la production du chromate de baryte cristallisé. *Comptes rendus*, LXXXVIII, 382, et *Soc. ch.*, XXXI, 243, (1879).

BOUSSINGAULT. Sur la production et la constitution des aciers chromés. *Ann. de ch. et de ph.* [5], XV, 91, *Comptes rendus*, LXXXVI, 1303, et *Soc. ch.*, XXXII, 667, et (1878).

BUFF. Sur l'électrolyse du bichromate de potasse. *Ann. de ch. et de ph.* [3], LIX, 123, (1860).

BUNSEN. Méthode volumétrique (Dosage de l'acide chromique). *Ann. de ch. et de ph.* [3], XLI, 346, *Ann. der Chem. und Phar.*, nouvelle série, X, 265, (1854).

— Préparation du chrome métallique par l'électrolyse du sesquichlorure. *Ann. de ch. et de ph.* [3], XLI, 354, *Pogg. Ann.*, XCI, 619, (1854).

C

CARLILLE et STEPHENSON. Fabrication du chromate de potasse ou de soude. *Bull. de la Soc. chim.* XIX, 575, (1873).

CARNOT (A.). Séparation et dosage de l'alumine et des oxydes de fer et de chrome. *Comptes rendus*, XCIII, 154, (1881).

— Sur le phosphate de chrome et son utilisation dans l'analyse chimique et dans l'industrie. *Comptes rendus*, XCIV, 1313, et *Soc. ch.*, XXXVII, 482, (1882).

CHANCEL. Sur quelques réactions nouvelles de l'oxyde de chrome. *Comptes rendus*, XLIII, 927, (1856).

CHRISTENSEN (O. T.). Préparation du chlorure chloropurpuréochromique. *Jounal für prakt. Chem.* [2], XXIII, 26, 54, et *Soc. ch.*, XXXVI, 313, (1881).

— Étude sur les combinaisons ammoniochromiques. *Journal für prakt. Chem.* [2], XXIII, 26, 54, XXIV, 74, 92, et *Soc. ch.*, XXXVI, 313, et 316, (1881).

CLARK (J.). Sur le dosage du chrome dans le fer chromé. *Chem. news*, XXIV, 304, et *Bull. de la Soc. chim.*, XVII, 37, (1872).

CLARKE (F W.) et KEBLER. Sur l'oxalate de chrome et de baryum. *Deutsche Chem. Gessell.*, XIV, 36, et *Bull. de la Soc. ch.*, XXXVI, 441, (1881).

CLARKE (F. W.). et STREAN. Sur quelques sels de chrome et de mercure. *Chem. news*. XLV, 61, et *Bull. de la Soc. chim.*, XXXVII, 599, (1882).

CLÈVE. Sur les sels chromammoniques. *Journal für prakt. Chem.*, LXXXVI, 47, (1862).

CLÈVE et HOEGLUND. Chromate d'yttrium. *Bull. de la Soc. chim.*, XVIII, 290, (1872).

CLOUET. Méthode d'analyse des chromates de fer, leur formation artificielle, remarque sur leur composition. *Ann. de ch. et de ph.* [4], XVI, 90, 93, 99, 100, (1869).

COPPET (DE). Points de congélation des solutions aqueuses de chromate de potasse. *Ann. de ch. et de ph.* [4], XXV, 526, (1872).

D

DARMSTADTER. Nitrodichromate et nitrotrichromate de potassium. *Deutsche chem. Gessell.*, IV, 117, (1871).

SAINTE-CLAIRE DEVILLE (H.). Séparation du chrome d'avec l'alumine et ses isomorphes. *Ann. de ch. et de ph.* [3], XXXVIII, 18, (1853).

— Méthode générale de préparation des corps simples et en particulier du chrome et du manganèse. *Comptes rendus*. XLIV, 673, (1857).

— Mémoire sur la production des températures très élevées (Chrome). *Ann. de ch. et de ph.* [3], XLVI, 182, (1856).

— Sesquifluorure de chrome, préparation, propriétés. *Ann. de ch. et de ph.* [3], XLIX, 79, (1857).

DITMAR. Essais des minerais de chrome. *Iron*, 1876, 131, *Ann. de ch. et de ph.*, et *Soc. ch.*, XXVII, 447 [5], XII, 135, (1877).

DITTE. Note sur la séparation du fer, du chrome et de l'uranium. *Comptes rendus*, LXXXV, 281, *Ann. de ch. et de ph.* [5], XII, 135, et *Soc. ch.*, XXX, 414, (1877).

DONATH (E.). Dosage volumétrique du chrome et du manganèse à côté de l'oxyde ferrique et de l'alumine. *Deutsche chem. Gesell.*, XIV. 982, et *Soc. ch.*, XXXVII, 92, (1882).

— Sur la recherche des chromates et de l'acide chromique existant en solution. *Zeitsch. für analyt. Chem.*, XVIII, 78, et *Soc. ch.*, XXXIV, 119, (1880).

DOUGLAS (Th.). Sur une couleur verte dérivée du chromate de baryum. *Chem. news*, XL, 59, et *Soc. ch.*, XXXV, 46, (1881).

DROEGE. Sur un chromate de cuivre cristallisé. *Ann. de ch.* [3], L, 484, et *Ann. der Chem. und Phar.*, CI, 39, (1857).

DULLO. Sur la préparation du jaune de chrome. *Bull. de la Soc. chim.*, IV, 409, (1865).

DUPUY (A.). Sur les propriétés réductives du chlorure chromeux. *Bull. de la Soc. ch.*, XXX, 569, et *Bull. de la Soc. indust. de Mulhouse*, XLVIII, 938, (1878).

DUVILLIER. Action de l'acide nitrique sur le chromate de plomb, et dosage du sulfate de plomb contenu dans les chromates de plomb. *Ann. de ch. et de ph.* [4], XXX, 204 et 212, *Comptes rendus*, LXXXVI, 1352 et 1353, (1873).

E

EBELMEN. Chromites de manganèse et de zinc. *Ann. de ch. et de ph.* [3], XXXIII, 44 et 45, (1851).
ÉTARD (A.). Sur quelques réactions des sels de chrome. *Comptes rendus*, LXXX, 1306, (1875).
— Action de l'acide chlorochromique sur les matières organiques. *Comptes rendus*, LXXXIV, 127, et *Soc. ch.*, XXVII, 249, (1877).
— Formation des quinones au moyen de l'acide chlorochromique. *Comptes rendus*, LXXXIV, 391, et *Ann. de ch. et de ph.* [5], XXII, 218. (1877).
— Sur les sels de sesquioxyde de chrome. *Comptes rendus*, LXXXIV, 1089, (1877).
— Recherches sur les chromates. *Comptes rendus*, LXXXV, 442, et *Soc. ch.*, XXX, 246, (1877).
— Sulfate de chrome correspondant au sulfate d'alumine à 18 molécules d'eau. *Soc. ch.*, XXVII, 482, (1877).
— Sulfate de sesquioxyde de chrome et d'alumine. *Comptes rendus*, LXXXVI, 1399, (1878).

F

FAIRLEY (T.). Recherches sur les peroxydes (Acide perchromique). *Chem. news*, XXXIII, 237, et *Bull. de la Soc. chim.*, XXVII, 3, (1877).
FRANZ. Densités des solutions d'alun de chrome. *Journal für prakt. Chem.* [2], V, 274, (1872).
FREESE. Recherches sur les chromates. *Deutsche chem. Gesell.*, II, 476, nº 15, *Pogg. Ann.*, CXL, 242, et *Bull. de la Soc. chim.*, XIII, 331, (1869); XIX, 200, (1870).
FREMY. Recherches sur les oxydes métalliques (Oxyde de chrome). *Ann. de ch. et de ph.* [3], XII, 457, (1844).
— Recherches sur les hydrates (Hydrate de sesquioxyde de chrome). *Ann. de ch. et de ph.* [3], XXIII, 385, (1848).
— Recherches sur les sels de chrome. *Comptes rendus*, XLVII, 883, (1855).
— Sur les propriétés du chrome, et en général sur les métaux de la famille du fer. *Comptes rendus*, XLIV, 632, (1857).

G

GALIPPE. Note sur l'introduction du chromate neutre de plomb dans les patisseries pour leur communiquer une coloration jaune dorée. *Journal de phar. et de ch.* [5], I, 149, (1880).
GAY-LUSSAC. Sur la combinaison de l'acide chromique avec l'acide sulfurique, et sur la conversion de l'alcool en éther sulfurique par un procédé nouveau. *Ann. de ch. et de ph.* [2], XVI, 102, (1821).
GERBER. Sur une réaction générale permettant d'obtenir des composés analogues au fer chromé. *Bull. de la Soc. ch.*, XXVII, 435, (1877).
GMELIN. Préparation du chrome métallique. *Ann. de ch.* [1], XXXIV, 275, (1800), et *Ann. de Crell.*, 4ᵉ cahier, (1799).
GODON. Observations pour servir à l'histoire du chrome. Rapport à l'Institut sur un mémoire de M. Godon, qui a ce titre. *Ann. de ch.* [1], LIII, 222, (1804).
GRAHAM. Oxyde de chrome soluble obtenu par la dialyse. *Ann. de ch. de ph.* [3], LXV, 184, (1862).
GRANDEAU. Sur la présence du rubidium et du cœsium dans les eaux naturelles, les minéraux (Chromates de rubidium). *Ann. de ch. et de ph.* [3], LXVII, 227, (1863).
GRAWITZ (S.). Action des sels de chrome sur les sels d'aniline en présence des chlorates. *Comptes rendus*, LXXXVII, 844, et *Soc. ch.*, XXXII, 456, (1878).
— Sur la génération du noir d'aniline par les chromates en présence des chlorates. *Comptes rendus*, LXXXVIII, 389, (1879).
GROGER. Sur les combinaisons sulfurées du chrome. *Monats. für Chem.*, I, 242, et *Soc. ch.*, XXXV, 18, (1881).
GROUVILLE. Sur quelques composés de chrome et sur plusieurs combinaisons dans lesquelles un des éléments n'entre que pour une très petite portion. *Ann. de ch. et de ph.* [2], XVII, 349, (1821).
GUARDABANI. Application du chromate de mercure à la photographie. *Bull. de la Soc. chim.*, VIII, 465, (1867).

Guérat aîné. Utilisation et régénération des bains de chromate ayant servi à la teinture ou à l'impression. *Bull. de la Soc. chim.*, XIX, 575, (1873).

Guyard (A.). Présence de l'acide chromique dans les nitres du Pérou. *Bull. de la Soc. chim.*, XXII, 60, (1874).

Guyot. Sur l'iodochromate de potasse. *Comptes rendus*, LXXIII, 46, (1871).

H

Haller (A.). Action de l'acide chlorochromique sur l'anthracène. *Comptes rendus*, LXXXIV, 558 et 703, et *Soc. ch.*, XXIX, 65, (1877).

Heintz. Sur les chromates de triacétonamine. *Liebig's Ann. der Chem.*, CLXCVIII, 87, et *Soc. ch.*, XXXIV, 559, (1880).

— Sur quelques combinaisons du chrome. *Journal für prakt. Chem.*, nouvelle série, IV, 58 et 212, n°s 12 et 13, (1871), et *Bull. de la Soc. chim.*, XV-XVI.

Hensgen (C.) Sur de nouveaux chromates doubles de fer et de potassium, de fer et d'ammonium. *Deutsche chem. Gesell.*; XII, 1300 et 1656, (1879), et *Bull. de la Soc. ch.*, XXXIV, 48, (1880).

Hintz. Sur le dosage du chrome. *Ann. der Chem. und Phar.*, CLXIX, 367, et *Bull. de la Soc. chim.*, XXI, 180, (1874).

J

Jacquelain. Études sur la réaction de l'acide sulfurique sur le bichromate de potasse. Etudes sur l'alun de chrome. *Comptes rendus*, XXIV, 439, (1847).

— Analyse du sesquichlorure de chrome pur, détermination de l'équivalent du chrome; étude et discussion des propriétés du sesquichlorure de chrome pur. *Comptes rendus*, XXIV, 679, (1847).

— Procédé de fabrication économique du bichromate de potasse, des chromates de plomb et du bichromate de chaux. *Comptes rendus*, XXV, 504, (1847).

Jacquemin. De la combinaison directe de l'acide chromique avec la laine et la soie, et de ses applications à la teinture et à l'analyse des vins. *Comptes rendus*, LXXIX, 523, (1874).

Jean (F.) et Pellet. Dosage du chrome par les liqueurs titrées. *Bull. de la Soc. chim.*, XXVII, 200, (1877).

Jœrgensen (S. M.). Sur les combinaisons ammoniochromiques. *Journal für prakt. Chem.*, [2], XXV, 321, 341, 398 et 409; XXXV, 83 et 91, et *Bull. de la Soc. ch.* XXXVII et XXXVIII, 267, 270, 271, 273, 351 et 353, (1882).

K

Kayser. Sur l'attaque du fer chromé. *Zeitsch. für analyt. Chem.*, XV, 187, et *Soc. ch.*, XXIII, 137, (1877).

Kletzniski. Préparation du chromate neutre de potasse, exempt de chlorure. *Dingler's polyt. Journal*, CLXXX, 407, et *Bull. de la Soc. chim.*, VI, 427, (1866).

— Sur la sidérine ou chromate ferrique basique. *Pharm. Central.*, XIII, 399, et *Bull. de la Soc. chim.*, XIX, 182, (1873).

Kopp. Note sur le sulfate chromique. *Comptes rendus*, XVIII, 1156, (1844).

L

Lacassagne. Double cas d'empoisonnement par l'acide chromique. *Journal de phar. et de ch.* [5], VIII, 492, (1883).

Landois. Gisement de minerais de chrome et de cobalt en Vendée. *Comptes rendus*, XLVII, 27, (1858).

Langlilin. Préparation du chrome métallique. *Sill. Amer. Journal*, juillet 1868, *Zeitsch. für Chem.*, nouvelle série, V, 113, *Bull. de la Soc. chim.*, XII, 255, (1869).

Langlois. Nouvelles expériences relatives à l'action de l'acide carbonique sur le sesquioxyde de chrome. *Ann. de ch. et de ph.* [3], XLVIII, 507, (1856).

Lassaigne. Note sur la combinaison du chrome avec le soufre, et nouveau procédé pour préparer son oxyde. *Ann. de ch. et de ph.* [2], XIV, 299, (1820).

LASSAIGNE. De l'application du chromate de plomb sur la soie, la laine, le lin et le coton. *Ann. de ch. et de ph.* [2], XV, 76, (1820).

LAWRENCE-SMITH. Nodule de chromite dans l'intérieur du fer météorique de Cohahuila (Mexique), (Météorite de Butcher). *Comptes rendus*, XCII, 991, (1881).

LAUGIER. Sur l'existence du chrome dans les pierres météoriques. *Ann. de ch.* [1], LVIII, 261, (1806).

— Du chromate de fer des montagnes ouraliennes en Sibérie. *Ann. de ch.* [1], LXXVIII, 70, (1811).

— Présence du chrome dans le fer de Sibérie. Expériences propres à confirmer l'opinion émise par des naturalistes sur l'identité d'origine entre le fer de Sibérie et les aréolithes. *Ann. de ch. et de ph.* [2], IV, 363, (1817).

LEFORT. Recherches sur le chrome. *Comptes rendus*, XXX, 416, (1850).

LIEBIG. Sur l'extraction du chrome métallique. *Ann. de ch. et de ph.* [2], XLVII et XLVIII, 110 et 297, (1831).

LIELEGG. Préparation de l'alun de chrome. *Dingler's polyt. Journal*, CCVII, 321, et *Bull. de la Soc. chim.*, XX, 79, (1873).

LOEVEL. Recherches sur le chrome et ses combinaisons. *Comptes rendus*, XVI, 862, (1843).

— Observations sur quelques sels de chrome. *Ann. de ch. et de ph.* [3], XIV, 244, *Comptes rendus*, XX, 1364, (1845).

— Note sur les chlorures de chrome. *Ann. de ch. et de ph.* [3], XV, 47, et *Comptes rendus*, XX, 1191, (1845).

— Sur l'action que le zinc et le fer exercent sur les dissolutions des sels de sesquioxyde de chrome. *Ann. de ch. et de ph.* [3], XL, 42, (1854).

— Phénomènes de sursaturation que présente l'alun de chrome, ses modifications, cristallisable et incristallisable, et sa stabilité. *Ann. de ch. et de ph.* [3], XLIV, 313, (1855).

LOTZ. Tungstate de chrome. *Ann. de ch. et de ph.* [3], XLIII, 250, et *Ann. der Chem. und Phar.* [3], XV, 49, (1855).

M

MAC-YVOR. Action de l'iode sur l'anhydride chlorochromique. *Chem. news.*, XXVIII, 138, et *Bull. de la Soc. chim.*, XXI, 176, (1874).

MALAGUTI. Décomposition par le carbonate de soude, des chromates de baryte et d'argent. *Ann. de ch. et de ph.* [3], LI, 336, (1857).

— Recherches sur de nouveaux acides organiques contenant du chrome. *Comptes rendus*, XVI, 456, (1843).

— Sur le pink-color, fabriqué par les Anglais, et sur une coloration extraordinaire de l'acide stannique par l'oxyde de chrome. *Ann. de ch.* [2], LXI, 433, (1836).

MALAGUTI et SARZEAU. Action de l'ammoniaque liquide sur plusieurs chromates du groupe magnésien. *Ann. de ch. et de ph.* [3], IX, 431, *Comptes rendus*, XVII, 977, (1843).

MENGEOT (A.). Production des cristaux de sesquichlorure de chrome de couleur verte persistante. *Comptes rendus*, XCI, 389, (1880).

MEYER (R). Sur les chromates d'indium. *Zeitsch. für Chem.*, IV, 429, (1868).

MICHAELI. Chromate acide de potassium; action du chlorure de phosphore. *Journal für prakt. Chem.*, nouvelle série, IV, 449, et *Bull. de la Soc. chim.*, XVII, 205, (1872).

MILLON. Recherches sur le mercure et les constitutions salines (Chromates de bioxyde de mercure), *Ann. de ch. et de ph.*, XVIII [3], 364, et *Comptes rendus*, XXXIX, 742.

MOHR. Action de l'acide carbonique sur le chromate neutre de potasse. *Zeitschr. für analyt. Chem.*, 278, (1872).

— Sur quelques décompositions d'apparence anormale produites par l'acide carbonique (Chromate neutre de potassium). *Liebig's Ann. der Chem.*, CLXXXV, 286, et *Soc. ch.*, XXVIII, 257, (1877).

MOISSAN (H.). Sur les amalgames de chrome, de manganèse, de fer, de cobalt, de nickel, et sur un nouveau procédé de préparation du chrome métallique. *Comptes rendus*, LXXXVIII, 180, et *Bull. de la Soc. chim.*, XXXI, 149, (1879).

— Sur les sulfures et les séléniures de chrome. *Comptes rendus*, XC, 817, (1880).

— Action du chlore sur le sesquioxyde de chrome. *Comptes rendus*, XC, 1357, (1880).

MOISSAN (H.). Sur la préparation et les propriétés du protochlorure de chrome et du sulfate de protoxyde de chrome. *Comptes rendus*, XCII, 792, (1881).

— Sur le protobromure et le protoiodure de chrome, et sur l'oxalate de protoxyde de chrome. *Comptes rendus*, XCII, 1051, (1881).

— Sur le chromocyanure de potassium. *Comptes rendus*, XCIII, 1079, (1881).

— Préparation et propriétés des sels de protoxyde de chrome. *Ann. de ch. et de ph.* [5], XXV, 401, (1882).

— Sur la coloration bleue obtenue par l'action de l'acide chromique sur l'eau oxygénée. *Comptes rendus*, XCVII, 96, (1883).

— Sur la préparation de l'acide chromique hydraté et sur quelques propriétés nouvelles de l'acide chromique anhydre. *Comptes rendus*, XCVIII, 1581, (1884).

MORGES (F.). Recherches thermiques sur les chromates. *Comptes rendus*, LXXXVI et LXXXVII, 15 et 1443, (1878).

MORSE (H. N.) et DAY (W. C.). Sur le dosage du chrome dans le minerai de fer chromé. *Journal de phar. et de ch.* [5], VIII, 159, *Chem. news*, XLIV, 43, (1882), et *Soc. ch.*, XXXVII, 553, (1882).

MUSSIN-PUSCHIN. Sur la mine de plomb rouge de Sibérie. *Ann. de ch.* [1], XXXII, 67, (1799), et *Chem. Ann. von Crell.*, (1798).

N

NILSON (L. F.). Sur quelques chloroplatinates. *Ofversigt of K. Sr. Vetensk. Akad. Forhandlinguar*, (1876), n° 7, et *Soc. ch.* XXVII, 208, (1877).

— Sur les chloroplatinites. *Ofversigt of K. Sr. Vetensk. Akad. Forhandlinguar*, (1876), n° 7, 11, et *Soc. ch.* XXVII, 210, (1877).

— Sur les platinonitrites (Diplatinonitrite de chrome). *Ofversigt of K. Sr. Vetensk. Akad. Forhandlinguar*, (1876), n° 7, 23, et *Soc. ch.*, XXVII, 210, (1877).

P

PEARSON. Dosage du chrome à l'état de chromate de baryum. *Sill. Ameri. Journal* [2], XLVIII, 198, et *Bull. de la Soc. chim.*, XIII, 336, (1869).

PELIGOT. Recherches sur le chrome. *Ann. de ch. et de ph.* [3], XII, 528, et *Comptes rendus*, XIX, 734, (1844).

— Sur un nouvel oxyde de chrome. *Comptes rendus*, XIX, 609, (1844).

— Sur la composition du sesquichlorure de chrome. *Ann. de ch. et de ph.* [3], XIV, 239, et *Comptes rendus*, XX, 1187, (1845).

— Sur les chlorures de chrome. *Ann. de ch. et de ph.* [3], XVI, 294, (1846).

— Sur la composition des fers chromés. *Ann. de ch. et de ph.* [4], XVI, 100, (1869).

PELOUZE. Note sur le sesquichlorure de chrome. *Ann. de ch. et de ph.* [3], XIV, 247, et *Comptes rendus*, XX, 1323, (1845).

— Préparation et composition du chromite de chaux. *Ann. de ch. et de ph.* [3], XXXIII, 9, (1851).

— Aventurine à base de chrome. *Ann. de ch. et de ph.* [4], VI, 465, et *Comptes rendus*, LXI, 613, (1865).

PERSOZ. Études sur les oxydes salins et en particulier de ceux auxquels donne naissance l'oxyde chromique en s'unissant aux oxydes électropositifs. *Comptes rendus*, LIII, 69, (1861).

PHILIPPONA et PRUESSEN. Sur les chromates basiques de zinc. *Ann. der Chem und Phar.*, CXLIX, 92, et *Bull. de la Soc. chim.*, XII, 152, (1869).

PHIPSON. Note sur un nouveau sulfure de chrome. *Comptes rendus*, LIII, 377, (1861).

PISANI. Sur quelques réactions des sels de chrome de nickel et de cobalt. *Comptes rendus*, XLV, 349, (1857).

POITEVIN. Action de la lumière sur la gélatine bichromatée. *Ann. de ch. et de ph.* [3], LXII, 192, (1861).

POLIS (A.). Sur l'alun cubique et la constitution cristalline de l'alun de chrome. *Deutsche chem. Gesell.*, XIII, 360, et *Soc. ch.*, XXXV, 69, (1881).

POPP. Sur le chromate de chrome. *Ann. der Chem. und Pharm.*, CLVI, 90, (1870).

PRINVAULT. Rouge de chrome ou rouge de Perse préparé par voie humide. *Bull. de la Soc. indust. de Rouen*, 518, (1875), et *Bull. de la Soc. chim.*, XXVI, 232, (1875).

PRÆTORIUS (G.). Sur les sels de l'acide chlorochromique. *Liebig's Ann. der Chem.*, CCI, 1 et 41, et *Bull. de la Soc. ch.*, XXXV, 20, (1881).

PRUD'HOMME (M.) et BINDER (F.). Sur l'acide chromique et les chromates. *Bull. de la Soc. ch.*, XXXVII, 194, (1882).

R

RAMMELSBERG. Préparation du chromate de sesquioxyde de chrome. *Ann. der Chem. und Pharm.* LXVIII, 274.

REGNAULT (V.). Action de la vapeur d'eau sur le chrome et le sulfure de chrome. *Ann. de ch. et de ph.* [2], LXII, 357 et 381, (1836).

ROSE (H.). Des combinaisons du chrome avec le fluor et le chlore. *Ann. de ch. et de ph.* [2], LXI, 94, (1836).

ROSENSTIEHL. Action du bichromate de potasse sur l'aniline et la toluidine. *Ann. de ch. et de ph.* [4], XXVI, 246, (1872).

ROSENFELD (Max.). Non-existence du chromate cupropotassique. *Deutsche chem. Gesell.*, XIII, 1469, et *Soc. ch.*, XXXVI, 27, (1881).

ROSENFIELD. Sur la préparation du chromate basique de plomb. *Journal für prakt. Chem.* [2], XV, 239, (1878).

RUBE. Sur le dosage volumétrique des chromates. *Journal für prakt. Chem.*, XCV, 53, nº 9, (1865), et *Bull. de la Soc. chim.*, IV, 361, (1865).

S

SALVÉTAT. Sur un nouvel oxyde de chrome hydraté. *Comptes rendus*, XLVIII, 295, (1859).

SCHIFF (H.). Sur les combinaisons polyacides de la chimie inorganique (Sulfate basique, benzoate de chrome). *Ann. de ch. et de ph.* [3], LXVI, 137 et 141, (1862).

SCHEURER-KESTNER. Sur le vert Guignet. *Bull. de la Soc. chim.*, III, 23 et 415, (1865).

SCHIFF (H.). Préparation du chromate de sesquioxyde de chrome. *Ann., der Chem. und Pharm.*, CXX, 207, (1861).

SCHMIDT. Sur le chromate de nickel. *Ann. der Chem. und Pharm.*, CLXVI, 19, (1873).

SCHOEFFEL (R.). Dosage du chrome et du tungstène dans l'acier et dans leurs alliages avec le fer. *Deutsche chem. Gesell.*, XII, 1863, et *Soc. ch.*, XXXIV, 616, (1880).

SCHUTZENBERGER. Sur un nouvel acétate de chrome. *Comptes rendus*, LXVI, 814, (1868).

SCHŒNN. Oxyde de chrome et fer chromé. *Zeitsch. für analyt. Chem.*, VIII, 380, (1869), et *Soc. ch.*, XIV, 47, (1869).

SCHULERUD (L.). Sur les chromates et les dichromates. *Journal für prakt. Chem.* [2], XIX, 36, et *Soc. ch.*, XXXIII, 116, (1880).

SCHWARZ. Transformation du chromate en bichromate de potasse. *Dingler's polyt. Journal*, CXVIII, 157.

SERGIUS-KERN. De l'action du magnésium sur quelques sels métalliques (Sur les chromates). *Chem. news*, XXXIII, 236, et *Soc. ch.*, XXVII, 111, (1877).

SHIPTON. Sur le vert Guignet. *Rapport du jury international de Londres*, LXXIV, (1863).

STORCK et DE CONINCK. Jaunes au chromate de plomb par vaporisation, obtenus au moyen du chlorate de chaux. *Moniteur de la teinture*, (1877), 30, *Extrait du Bull. de la Soc. indust. de Mulhouse*, et *Soc. ch.*, XXVIII, 92, (1877).

STORER. Sur le sesquioxyde de chrome. *Proc. of the Amer. Acad. of Arts and Sciences*, (1859).

STRENG. Sur le bichromate de fluorure de potassium. *Ann. der Chem. und Pharm.*, CXXXIX, 225, et *Bull. de la Soc. ch.*, I, 348, (1864).

T

TAMM. Sur le dosage du chrome dans le fer chromé. *Chem. news*, XXIV, 303, et *Bull. de la Soc. chim.*, XVII, 57, (1872).

TAPPEINIER (H.). Action du chromate de potassium et de l'acide sulfurique sur l'acide cholalique. *Liebig's Ann. der Chem.*, CXCIV, 211, et *Soc. ch.*, XXXII, 347, (1879).

TASSAERT. Chromate de fer de la bastide de la Carrade. *Ann. de ch.* [1], XXXI, 220, (1799).

TERREIL. Procédé pour constater des traces de chrome dans les fers, les fontes, les aciers et les minerais. *Bull. de la Soc. chim.*, III, 30, (1865).

— Des métaux qui accompagnent le fer. *Soc. ch.*, XXVII, 350, (1877).

THALEN. Longueur d'onde des raies brillantes du chrome. *Soc. ch.* [4], XVIII, 233, (1869).

THARPE. Sur la densité et le point d'ébullition de l'anhydride chlorochromique. *Ann. der Chem. und Phar.*, CXLIX, 161, et *Bull. de la Soc. chim.*, XII, 236, (1869).

— Sur un oxychlorure de chrome décrit par Zettnow. *Pogg. Ann.*, CXLIV, 329 nº 10, (1871), et *Bull. de la Soc. chim.*, XV-XVI, 251.

TOMMASI. Sur une combinaison de bioxyde de chrome et de bichromate de potasse, dichromate kalichromique. *Comptes rendus*, LXXIV, 987, (1872), et *Bull. de la Soc. chim.*, XVII, 396.

TREADWELL (F. P.). Sur le dosage du chrome. *Deutsche chem. Gesell.*, XV, 1392, et *Bull. de la Soc. chim.*, XXXVIII, 526, (1882).

TROMMSDORFF. Le chrome existe dans quelques fossiles de l'Allemagne. *Ann. de Ch.* [1], XXXII, 318, (1799).

V

VARENNE. Sur une combinaison de l'acide chromique avec le fluorure de potassium. *Comptes rendus*, LXXXIX, 358, (1879), et *Soc. ch.*, XXXIV, 471, (1880).

— Action de l'acide fluorhydrique sur le bichromate d'ammoniaque. *Comptes rendus*, XCI, 989, (1880).

— Sur un hydrate du bromure chromique. *Comptes rendus*, XCIII, 727, (1881).

— De l'action des hydracides sur les chromates alcalins. *Comptes rendus*, XCIII, 728, (1881).

VAUQUELIN. Sur une nouvelle substance métallique contenue dans le plomb rouge de Sibérie et qu'on propose d'appeler chrome à cause de la propriété qu'il a de colorer les combinaisons où il entre. *Ann. de ch.* [1], XXV, 21, (1798).

— Second mémoire sur le métal contenu dans le plomb rouge de Sibérie. *Ann. de ch.* [1], XXV, 194, (1798).

— Sur la meilleur méthode pour décomposer le chromate de fer, obtenir l'oxyde de chrome, préparer l'acide chromique, et sur quelques combinaisons de ce dernier. *Ann. de ch.* [1], LXX, 70, (1809).

VERDET. Pouvoir rotatoire magnétique des combinaisons chromées. *Ann. de ch. et de ph.* [3], LII, 154, (1858).

VULPIAN. Sur l'action toxique et sur l'emploi thérapeutique du bichromate de potasse. *Journal de phar. et de ch.* [5], VIII, 215 et 321, (1883).

W

WALTER. Sur le bichromate de perchlorure de chrome (Acide chlorochromique). *Ann. de ch. et de ph.* [2], LXVI, 387, et *Comptes rendus*, V, 753, (1837).

WILM (Ed.). Recherches sur le thallium (Chromate de thallium, chromate neutre, bichromate, trichromate). *Ann. de ch. et de ph.* [4], V, 59, (1865).

WILM. Sur le dosage du chrome. *Deutsche chem. Gesell.*, XII, 2223, et *Soc. ch.*, XXXIV, 549, (1880).

WITZ (G.) Inertie des dérivés du chrome, comparée à l'action du vanadium sur les sels d'aniline en présence des chlorates dans l'impression en noir d'aniline. *Comptes rendus*, LXXXVII, 1087, (1878).

WOEHLER. Note sur une combinaison cristallisée de chrome et d'aluminium. *Ann. de ch. et de ph.*, [3], LIII, 418, (1858).

— Préparation du chrome métallique par la réduction du chlorure par le zinc; propriétés du chrome ainsi préparé (Sur l'oxyde de chrome magnétique). *Ann. de ch. et de ph.* [3], LVI, 501, (1859).

WOLCOTT-GIBBS. Dosage du chrome et sa séparation de l'urane. *Sill. Amer. Journal* [3], V, 110, et *Bull. de la Soc. chim.*, XX, 173, (1873).

Z

ZETTNOW (E.). Préparation et densité de l'acide chromique. *Pogg. Ann.*, CXLIII, 468 et 474, n° 7, (1871), et *Bull. de la Soc. chim.*, XV-XVI, 250, (1871).

— Préparation du chrome cristallisé. *Pogg. Ann.*, CXLIII, 477, n° 7, (1871), et *Bull. de la Soc. chim.*, XV-XVI, 251, (1871).

— Sur le chromate et le bichromate de baryte. *Pogg. Ann.*, CXLV, 57, et *Bull. de la Soc. chim.*, XVII, 208, (1872).

TABLE DES MATIÈRES

COMBINAISONS DU CHROME AVEC LES MÉTAUX

COMBINAISONS DU CHROME AVEC LES MÉTALLOIDES

Combinaisons du chrome avec l'oxygène, le soufre et le sélénium.

Combinaisons du chrome avec le chlore, le brome, l'iode et le fluor.

Combinaisons du chrome avec l'azote, le phosphore et l'arsenic.

Combinaisons du chrome avec le bore, le silicium et le carbone.

SELS DE PROTOXYDE DE CHROME

SELS DE SESQUIOXYDE DE CHROME

CHROMATES

COMPOSÉS CHROMAMMONIQUES

CARACTÈRES ET DOSAGES DES COMPOSÉS DU CHROME

FIN DE LA TABLE DES MATIÈRES.



4479. — Paris. Imprimerie A. L. Guillot, 7, rue des Canettes.

179 [illegible] 223

201 [illegible]

158, 214 [illegible]

240 [illegible]

